

訂正版

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 11 月 21 日 (21.11.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2002/092696 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 101/00, 53/00 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PI, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2002/004667
- (22) 国際出願日: 2002 年 5 月 14 日 (14.05.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2001-143526 2001 年 5 月 14 日 (14.05.2001) JP  
特願2001-303756 2001 年 9 月 28 日 (28.09.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-0005 大阪府大阪市北区中之島三丁目 2 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 金田 豊 (KANEDA, Yutaka) [JP/JP]; 〒542-0062 大阪府大阪市中央区上本町西 2-5-56 Osaka (JP). 千葉 健 (CHIBA, Takeshi) [JP/JP]; 〒566-0072 大阪府摂津市島飼西五丁目 5-35-510 Osaka (JP). 日色 知樹 (HIRO, Tomoki) [JP/JP]; 〒673-0849 兵庫県明石市茶園場町 1-4 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目 12 番 32 号 アーク森ビル 28 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (48) この訂正版の公開日: 2004 年 7 月 15 日
- (15) 訂正情報:  
PCTガゼット セクションIIの No.29/2004 (2004 年 7 月 15 日)を参照
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂組成物

(57) Abstract: A thermoplastic resin composition which comprises a thermoplastic resin (a) and a block copolymer (b) comprising a methacrylic polymer block (A) and an acrylic polymer block (B).

(57) 要約:

熱可塑性樹脂 (a) および、メタアクリル系重合体ブロック (A) およびアクリル系重合体ブロック (B) を含有するブロック共重合体 (b) からなる熱可塑性樹脂組成物。

WO 2002/092696 A1

## 明 細 書

## 熱可塑性樹脂組成物

## 熱可塑性樹脂組成物

## 技術分野

本発明は、物性バランス、とくに耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関する。また、本発明は、物性バランス、その中でも柔軟性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関する。

さらに詳しくは、熱可塑性樹脂ならびにメタアクリル系重合体およびアクリル系重合体を含有するブロック共重合体からなり、物性バランス、とくに耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関する。

また、さらに詳しくは、結晶性熱可塑性樹脂ならびにメタアクリル系重合体およびアクリル系重合体を含有するブロック共重合体からなる柔軟性と耐熱変形性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関する。

## 背景技術

一般に、熱可塑性樹脂は種々の分野で使用されているが、単一の樹脂だけでは十分な性能が得られない場合は、他の樹脂等と組み合わせて使用する手法が試みられている。とくに、耐衝撃性を改質する目的でエラストマー的な性質を有する高分子材料と組み合わせて用いる場合が多い。このような目的で利用される高分子材料を耐衝撃性改質剤とよぶ。

たとえば、塩化ビニル樹脂は、塩素化ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、メチルメタアクリレート-ブタジエンスチレン共重合体（MBS樹脂）、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体（ABS樹脂）、ブチルアクリレート-メチルメタアクリレート共重合体などと組み合わせられた組成物が提案されている。メタアクリル樹脂は、ブチルアクリレート-スチレン-メチルメタアクリレート共重合体などと組み合わせられた組成物が提案されている。ポリ

カーボネート樹脂は、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体（ABS樹脂）、ブチルアクリレート-メチルメタアクリレート共重合体などと組み合わせられた組成物が提案されている。ポリブチレンテレフタレート樹脂は、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体（ABS樹脂）、エポキシ変性エチレン-プロピレン共重合体などと組み合わせられた組成物が提案されている。これらの組成物は、工業的に利用されている例も多い。

このような耐衝撃性改質剤の中で、メチルメタアクリレート-ブタジエンスチレン共重合体（MBS樹脂）、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体（ABS樹脂）およびブチルアクリレート-メチルメタアクリレート共重合体は、架橋したゴム粒子（コア部を形成する）の存在下でビニル系単量体をグラフト重合（シェル部を形成）した共重合体であり、その粒子構造からコアシェル型グラフト共重合体と呼ばれており、耐衝撃性改質剤として有用である。このようなコアシェル型グラフト共重合体の中で、ブタジエンを共重合したMBS樹脂やABS樹脂は重合体主鎖中に不飽和二重結合が残存しているため、耐候性に問題がある。したがって、耐候性が要求される場合は、ブチルアクリレート-メチルメタアクリレート共重合体が選択される場合が非常に多い。しかし、このようなコアシェル型グラフト共重合体は、耐衝撃性改質剤として有用であるものの、架橋構造を含むため、成形流動性などが問題となる場合がある。

一方、ハードセグメントとソフトセグメント（ゴム成分）を組み合わせたブロック共重合体も熱可塑性樹脂と組み合わせて組成物として使用しうることが知られている。このようなブロック共重合体として、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、および、これらの水添重合体（それぞれ、スチレン-エチレン-ブチレン共重合体、スチレン-エチレン-プロピレン共重合体と呼ばれる）が広く使用されている。このようなブロック共重合体を使用すると、一般に、耐衝撃性、剛性、成形流動性のバランスに優れた組成物が得られるものの、組み合わせられる熱可塑性樹脂は、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂などの極性の低いものに限定されている。

また近年になって、メタアクリル系重合体およびアクリル系重合体を含有する

ブロック共重合体が優れた耐衝撃性改質剤として機能し、熱可塑性樹脂と組み合わせることで耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂組成物となることが知られている。この場合に組み合わせられる熱可塑性樹脂としては、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂などの極性の高い樹脂が有効である。しかしながら、このアクリル系ブロック共重合体においては、樹脂などとの反応点を導入することで物性バランスをコントロールし、性能を向上させる手段は未だに知られておらず、その開発が強く求められていた。

またさらに、近年、上述したハードセグメントとソフトセグメントを組み合わせたブロック共重合体が熱可塑性エラストマーとして使用されているが、高温ではハードセグメントが流動するために、使用上限温度にかなりの制約がある。

このために耐油性を含む物性の向上、物性バランスの制御などが求められる場合がある。

メタアクリル系重合体ブロックおよびアクリル系重合体を含有するブロック共重合体は熱可塑性エラストマーとして機能することが知られているが、同様の課題が課せられている。しかしながら、特定の樹脂とのコンパウンド化や、あるいは樹脂との反応点を導入することで物性バランスをコントロールし、性能を向上させる手段はいまだに知られておらず、その開発も強く求められていた。

#### 発明の開示

本発明の目的は、物性バランス、とくに耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することである。また、本発明の目的は結晶性熱可塑性樹脂を用いた物性バランスに優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することである。

本発明者らは、メタアクリル系重合体ブロック、アクリル系重合体ブロック、を含有するブロック共重合体が優れたゴム成分として機能し、熱可塑性樹脂と組み合わせることで、物性バランスに優れた熱可塑性樹脂組成物となることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、下記の構成である。



(1) 熱可塑性樹脂 (a) および、メタアクリル系重合体ブロック (A) およびアクリル系重合体ブロック (B) を含有するブロック共重合体 (b) からなる熱可塑性樹脂組成物。

(2) 熱可塑性樹脂 (a) が結晶性熱可塑性樹脂である上記 (1) に記載の熱可塑性樹脂組成物。

(3) 熱可塑性樹脂 (a) が、結晶性ポリエステル樹脂又は結晶性ポリアミド樹脂である上記 (2) に記載の熱可塑性樹脂組成物。

(4) ブロック共重合体 (b) が、メタアクリル系重合体ブロック (A) およびアクリル系重合体ブロック (B) の少なくとも一方の重合体ブロックに反応性官能基 (C) を含有する上記 (1) に記載の熱可塑性樹脂組成物。

(5) 熱可塑性樹脂 (a) が、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、アクリロニトリルースチレン共重合樹脂、メチルメタクリレートースチレン共重合樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂およびポリアミド樹脂からなる群より選ばれた熱可塑性樹脂である上記 (4) に記載の熱可塑性樹脂組成物。

(6) 反応性官能基 (C) が、エポキシ基、加水分解性シリル基、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、酸無水物基、アルケニル基、活性塩素基およびオキサゾリン基からなる群より選ばれた少なくとも1種の官能基である上記 (4) に記載の熱可塑性樹脂組成物。

(7) 熱可塑性樹脂 (a) 99.5～10重量%および (b) ブロック共重合体 0.5～90重量%からなる上記 (1) に記載の熱可塑性樹脂組成物。

(8) 熱可塑性樹脂 (a) 90～10重量%および (b) ブロック共重合体 10～90重量%からなる上記 (2) に記載の熱可塑性樹脂組成物。

(9) ブロック共重合体 (b) が制御ラジカル重合により製造されたものである上記 (1) ～ (8) のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の内容を詳細に説明する。

< (a) 熱可塑性樹脂 >

本発明に使用しうる熱可塑性樹脂 (a) としては、たとえば、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、環状オレフィン共重合樹脂、ポリメチルメタクリレート系樹脂、ポリスチレン系樹脂；芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物および (メタ) アクリル酸エステルからなる群から選ばれた少なくとも 1 種のビニル系単量体 70 ~ 100 重量%と、これらのビニル系単量体と共重合可能な、たとえば、エチレン、プロピレン、酢酸ビニルなどの他のビニル系単量体および/またはブタジエン、イソプレンなどのジエン系単量体など 0 ~ 30 重量%とを重合して得られる単独重合体または共重合体；ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、およびポリアミドイミド樹脂などがあげられる。これらは単独でまたは 2 種以上を混合して用いることができる。

ポリ塩化ビニル系樹脂としては、たとえば、様々な重合度のポリ塩化ビニル単独重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-プロピレン共重合体などのポリ塩化ビニル共重合体；ポリ塩化ビニルとエチレン-酢酸ビニル共重合体とのアロイ、ポリ塩化ビニルとアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体とのアロイ、ポリ塩化ビニルとメタアクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン共重合体とのアロイ、ポリ塩化ビニルと塩素化ポリエチレンとのアロイ、ポリ塩化ビニルとアクリル系共重合体とのアロイ、ポリ塩化ビニルとポリウレタンとのアロイ、ポリ塩化ビニルと NBR とのアロイなどのポリ塩化ビニル系アロイ；ポリ塩化ビニル/フィラー複合体、後塩素化ポリ塩化ビニルなどの機能化ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン単独重合体、塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニリデン-アクリル酸エステル共重合体などのポリ塩化ビニリデン共重合体などがあげられる。ポリ塩化ビニル系樹脂は、相容性の観点から、いずれも好適に用いることができる。

ポリエチレン系樹脂としては、たとえば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレンなどのポリエチレン樹脂；エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーメチルアクリレート共重合体、エチレンーエチルアクリレート共重合体、エチレンーメチルメタアクリレート共重合体、エチレンーエチルアクリレートーグリシジルメタアクリレート共重合体、エチレンー酢酸ビニルーグリシジルメタアクリレート共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンとアクリル酸またはメタアクリル酸の金属塩との共重合体、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性エチレンーエチルアクリレート共重合体、エチレンージメチルアミノメチルメタアクリレート共重合体、エチレンービニルアルコール共重合体、エチレンービニルアルコール共重合体のエチレンオキサイド付加物などのエチレンと極性単量体との共重合体をあげることができる。これらの中では、エチレンと極性単量体との共重合体が相容性の観点から好ましく、また、グリシジル基、カルボン酸基、またはアルコール性水酸基を有する共重合体が反応性の観点から好ましい。

ポリプロピレン系樹脂としては、たとえば、ホモイソタクチックポリプロピレン、エチレンまたは1-ブテンを含むイソタクチックポリプロピレンランダム共重合体、エチレンプロピレンを含むイソタクチックポリプロピレンブロック共重合体、チーグラナーナッタ触媒系イソタクチックポリプロピレン、メタロセン触媒系イソタクチックポリプロピレン、メタロセン触媒系シンジオタクチックポリプロピレン、アタクチックポリプロピレンなどのポリプロピレン；ポリプロピレンとゴムとの重合体アロイ、ポリプロピレン／フィラー複合体、塩素化ポリプロピレン、マレイン酸変性ポリプロピレンなどの機能化ポリプロピレンがあげられる。これらの中では、塩素化ポリプロピレン、マレイン酸変性ポリプロピレンが、相容性の観点から好ましい。

環状オレフィン共重合樹脂としては、環状オレフィン、たとえばシクロペンタジエン、ジシクロペンタジエンなどを含有する樹脂であればとくに制限されないが、たとえば、ARTON（ジェイエスアール株式会社製）、ZEONEX（日本ゼオン株式会社製）、環状オレフィンとエチレンまたはプロピレンとの共重合

体であることができる。これらの中では、ARTONが相容性の観点から好ましい。

ポリメチルメタクリレート系樹脂としては、メタアクリル酸メチルを主成分とする樹脂であればとくに制限されず、 $\alpha$ -メチルスチレンや無水マレイン酸などが共重合されたポリメチルメタクリレート樹脂であることができる。ポリメチルメタクリレート系樹脂は、側鎖にエステル基を有するため、相容性および／または反応性の観点から、いずれも好適に用いることができる。

ポリスチレン系樹脂としては、たとえば、ポリスチレン単独重合体、ポリスチレンーポリブタジエン重合体アロイ、ポリスチレンーアクリルゴム重合体アロイなどの耐衝撃性ポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレンなどがあげられる。

芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物および（メタ）アクリル酸エステルからなる群から選ばれた少なくとも１種のビニル系単量体 70～100 重量%と、これらのビニル系単量体と共重合可能な、たとえば、エチレン、プロピレン、酢酸ビニルなどの他のビニル系単量体および／またはブタジエン、イソブレンなどのジエン系単量体など 0～30 重量%とを重合して得られる単独重合体または共重合体としては、たとえば、アクリロニトリルースチレン共重合樹脂、アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合体、アクリロニトリルーブタジエンスチレンー $\alpha$ -メチルスチレン共重合体、マレイミド変性アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合体、アクリロニトリルーアクリル酸ブチルースチレン共重合体、アクリロニトリルーエチレン・プロピレンースチレン共重合体、アクリロニトリルー塩素化ポリエチレンースチレン共重合体などのアクリロニトリルースチレン系共重合樹脂；メタアクリル酸メチルースチレン共重合樹脂などがあげられる。アクリロニトリルースチレン（系）共重合樹脂およびメタアクリル酸メチルースチレン共重合樹脂は、相容性／反応性の観点から、いずれも好適に用いることができる。

ポリフェニレンエーテル系樹脂としては、ポリフェニレンエーテル単独重合体；ポリフェニレンエーテルとポリスチレンとのアロイ、ポリフェニレンエーテ

ルとポリアミドとのアロイ、ポリフェニレンエーテルとポリブチレンテレフタレートとのアロイなどのポリフェニレンエーテル系アロイがあげられる。

ポリカーボネート系樹脂としては、ビスフェノールAタイプ芳香族ポリカーボネートなどのポリカーボネート；ポリカーボネートとアクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体とのアロイ、ポリカーボネートとポリブチレンテレフタレートとのアロイ、ポリカーボネートとポリアリレートとのアロイ、ポリカーボネートとポリメチルメタクリレートとのアロイなどのポリカーボネート系アロイがあげられる。ポリカーボネート系樹脂は、ブロック共重合体（b）との相容性に優れ、また、主鎖のカーボネート結合、末端のカルボキシル基及び水酸基が反応性を有するため、いずれも好適に用いることができる。

ポリエステル系樹脂としては、たとえば、ポリグルコール酸、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリエチレンサクシネートなどの脂肪族ポリエステル；ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、エチレンテレフタレート／シクロヘキサジメチレンテレフタレート共重合体、サーモトロピック液晶重合体2型などの半芳香族ポリエステル；非晶性ポリアリレート、サーモトロピック液晶重合体1型、サーモトロピック液晶重合体2型などの全芳香族ポリエステルがあげられる。また、ポリエステルセグメントを有するブロック共重合体であるエステル系エラストマーもあげられる。ポリエステル系樹脂は、ブロック共重合体（b）との相容性に優れ、また、主鎖のエステル結合、末端のカルボキシル基及び水酸基が反応性を有するため、いずれも好適に用いることができる。

ポリアミド系樹脂としては、たとえば、PA6（ポリカプロアミド）、PA12（ポリドデカンアミド）などの開環重合系脂肪族ポリアミド；PA66（ポリヘキサメチレンアジパミド）、PA46（ポリテトラメチレンアジパミド）、PA610、PA612、PA11などの重縮合系ポリアミド；MXD6、PA6T、PA9T、PA6T／66、PA6T／6、アモルファスPAなどの半芳香

族ポリアミド；ポリ（p-フェニレンテレフタルアミド）、ポリ（m-フェニレンテレフタルアミド）、ポリ（m-フェニレンイソフタルアミド）などの全芳香族ポリアミドなどがあげられる。また、ポリアミドセグメントを有するブロック共重合体であるアミド系エラストマーもあげられる。ポリアミド系樹脂は、ブロック共重合体（b）との相容性に優れ、また、主鎖のアミド結合、末端のカルボキシル基及びアミノ基が反応性を有するため、いずれも好適に用いることができる。

ポリアセタール樹脂としては、たとえば、ポリアセタール単独重合体、ホルムアルデヒドとトリオキサンとの共重合体などがあげられる。

ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、およびポリアミドイミド樹脂は、ブロック共重合体（b）との相容性に優れ、また、主鎖及び末端に反応性基が存在するため、いずれも好適に用いることができる。

本発明において、熱可塑性樹脂（a）は、これらに限定されることがなく、種々の熱可塑性樹脂を広く用いることができる。それらの中でも、ブロック共重合体（b）との相容性および／または反応性が良好であるものが、所望の物性が得られやすいという点から好ましい。また、ブロック共重合体（b）との相容性が良好とは言えず、かつブロック共重合体（b）との反応性を示さない樹脂であっても本発明に使用することができるが、公知の手段、たとえば、シランカップリング剤、無水有機酸などを樹脂に作用させて化学的変性を行なう方法、または、相容化剤などを使用する方法により、より好ましい物性の組成物を得ることができる。また、樹脂にブロック共重合体（b）と反応する部位がない場合であっても、樹脂中に分散したブロック共重合体（b）を架橋させることで、ブロック共重合体（b）の化学的安定性、耐熱性を向上させることができ、さらに、樹脂との混練加工中に架橋させることで、分散径をコントロールすることができる。

前記熱可塑性樹脂の2種以上を混合して用いる場合には、その組み合わせには

とくに制限がないが、ブロック共重合体 (b) との相容性が良く反応性を有する樹脂群 (a 1)、ブロック共重合体 (b) との相容性が良いが反応性は有さない樹脂群 (a 2)、ブロック共重合体 (b) との相容性が良好ではないが反応性を有する樹脂群 (a 3)、ブロック共重合体 (b) との相容性が良好ではなく反応性も有さない樹脂群 (a 4) を例にとって組み合わせを例示すると、好ましくは、(a 1) 同士、(a 1) と (a 2)、(a 1) と (a 3)、(a 1) と (a 4)、(a 2) 同士、(a 2) と (a 3)、(a 2) と (a 4)、(a 3) 同士、(a 3) と (a 4) があげられる。反応性官能基 (C) がエポキシ基である場合に、それらの組み合わせの具体例をあげると、たとえば、(a 1) 同士としては PC/PBT、PET/PBT、(a 1) と (a 2) としては PC/ABS、(a 2) 同士としては PVC/ABS がある。また、組み合わせる樹脂同士の相容性改善を目的として、ブロック共重合体 (b) をその相容化剤として使用することもできる。

前記熱可塑性樹脂のなかでは、本発明で使用するブロック共重合体 (b) との相容性および/または反応性が良好であり、優れた物性、とくに耐衝撃性を得やすいという点から、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリメチルメタクリレート系樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合樹脂、メチルメタクリレート-スチレン共重合樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂およびポリアミド系樹脂の少なくとも 1 種であることが好ましい。また、これらは 2 種以上を混合して用いることができ、その組み合わせにもとくに制限がない。

また、熱可塑性樹脂 (a) は、結晶性熱可塑性樹脂であることが好ましい。

前記熱可塑性樹脂組成物において、結晶性熱可塑性樹脂は、結晶性ポリエステル樹脂および結晶性ポリアミド樹脂からなる群より選ばれた熱可塑性樹脂であることが好ましい。これらは単独でまたは 2 種以上を混合して用いることができる。

結晶性ポリエステル系樹脂としては、たとえば、ポリグルコール酸、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリエチレンサクシネートなどの脂肪族ポリエステル；ポ

リエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートなどの半芳香族ポリエステル、エステル系エラストマー；などがあげられる。これらの中では、結晶化の速さや、物性バランスから、ポリブチレンテレフタレートが好ましい。

結晶性ポリアミド系樹脂としては、たとえば、PA6（ポリカプロアミド）、PA12（ポリドデカンアミド）などの開環重合系脂肪族ポリアミド；PA66（ポリヘキサメチレンアジパミド）、PA46（ポリテトラメチレンアジパミド）、PA610、PA612、PA11などの重縮合系ポリアミド；PA6T/66などの半芳香族ポリアミド、アミド系エラストマー；などがあげられる。これらの中では、物性バランスやコストから、PA6が好ましい。

結晶性熱可塑性樹脂とブロック共重合体（b）を配合する場合、これら両者の組成比に特に制限はないが、柔軟性と耐熱性のよりよいバランスの観点からは、結晶性熱可塑性樹脂90～10重量%およびブロック共重合体（b）10～90重量%からなることが好ましく、結晶性熱可塑性樹脂が80～20重量%および（b）が20～80重量%からなることがより好ましく、結晶性熱可塑性樹脂が70～30重量%および（b）が30～70重量%からなることがさらに好ましい。

また、より柔軟性を重視する場合にあっては、結晶性熱可塑性樹脂90～10重量%およびブロック共重合体（b）10～90重量%からなることが好ましく、結晶性熱可塑性樹脂が70～10重量%および（b）が30～90重量%からなることがより好ましく、結晶性熱可塑性樹脂が50～10重量%および（b）が50～90重量%からなることがさらに好ましい。

ブロック共重合体（b）の配合量が10%重量未満では、組成物の弾性率が結晶性熱可塑性樹脂と同程度であるために所望の物性の組成物が得られにくい傾向があり、90重量%をこえると、結晶性熱可塑性樹脂の持つ耐熱性などの物性上の特徴が出しにくい傾向がある。



### <ブロック共重合体 (b) >

本発明のブロック共重合体 (b) の構造としては特に制限はないが、線状ブロック共重合体 (b 1) または分岐状 (星状) ブロック共重合体 (b 2) であることが好ましい。

線状ブロック共重合体 (b 1) は、いずれの構造のものであってもかまわないが、組成物の物性の点から、ジブロック共重合体、トリブロック共重合体またはそれらの両方を含有することが好ましく、それらのブロック共重合体を主成分とすることがさらに好ましい。ジブロック共重合体、トリブロック共重合体以外のブロック共重合体の構造としては、たとえば、マルチブロック共重合体があげられる。本発明のブロック共重合体の構造の例をあげると、ジブロック共重合体、トリブロック共重合体、トリブロック共重合体とジブロック共重合体の混合物、トリブロック共重合体とマルチブロック共重合体の混合物、あるいはジブロック共重合体とトリブロック共重合体とマルチブロック共重合体の混合物であることがより好ましく、それらの中でもジブロック共重合体とトリブロック共重合体を主成分とすることがさらに好ましい。

これらの場合に、メタアクリル系重合体ブロックをA、アクリル系重合体ブロックをBと表現して、ジブロック共重合体はA-B型であり、トリブロック共重合体はA-B-A型またはB-A-B型であり、マルチブロック共重合体はnを1以上の整数としてA-(B-A)<sub>n</sub>-B型、A-B-(A-B)<sub>n</sub>-A型、B-(A-B)<sub>n</sub>-A-B型である。これらの中でも凝集力の点から、トリブロック共重合体はA-B-A型であることが好ましく、マルチブロック共重合体はA-(B-A)<sub>n</sub>-B型またはA-B-(A-B)<sub>n</sub>-A型であることが好ましい。

分岐状 (星状) ブロック共重合体 (b 2) は、いずれの構造のものであってもかまわないが、組成物の物性の点から、前記線状ブロック共重合体を基本単位とするブロック共重合体である。

このようなブロック共重合体の構造は、用途に応じて使い分けられる。また、これらのブロック共重合体に、製造過程で生じるホモポリアクリル酸エステル、ホモポリメタアクリル酸エステルなどが含まれていても、本発明の権利範囲であ

る。

本発明に使用しうるブロック共重合体 (b) は、メタアクリル系重合体ブロック (A) およびアクリル系重合体ブロック (B) を含有するが、少なくとも一方の重合体ブロックに反応性官能基 (C) を含有していてもよい。

反応性官能基 (C) は、反応によって生成する結合の安定性、反応様式、反応の容易さ、原料の入手の容易さ、コストなどの点から、エポキシ基、加水分解性シリル基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、酸無水物基、アルケニル基、活性塩素基およびオキサゾリン基からなる群より選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。エポキシ基は、反応性が高く、さまざまな官能基と反応し、また、加水分解性シリル基は、空気中の水分などと反応して架橋するという他の反応性官能基にない特徴を有し、また、水酸基は導入の容易さ、コストの点から有用であり、また、カルボキシル基は極性が高く、アミノ基や水酸基と反応するために有用であり、またさらに酸無水物基は反応性が高く、さまざまな官能基と反応するので有用性が高い。目的により、反応性官能基を適当な保護基で保護した形、または、反応性官能基の前駆体となる官能基の形でブロック共重合体に導入し、そののちに公知の化学反応で反応性官能基を生成させることもできる。

これら反応性官能基の2種以上を併用することもできる。反応性官能基の2種以上を併用する場合には、反応様式が異なるので、お互いに反応しない反応性官能基を選ぶ場合、酸と塩基のようにお互いに反応する反応性官能基を選ぶ場合、反応様式が同一であり反応性や反応条件の異なる反応性官能基を選ぶ場合などをあげることができ、目的に応じて使い分けることができる。目的により、1種類の反応性官能基のみまたは全部の反応性官能基を、適当な保護基で保護した形または前駆体となる官能基の形でアクリル系ブロック体に導入し、そののちに公知の化学反応で反応性官能基を生成させることもできる。

反応性官能基 (C) の含有数の好ましい範囲は、反応性官能基 (C) の反応性および反応様式、ブロック共重合体 (b) の構造および組成、ブロック共重合体 (b) を構成するブロックの数、ならびに、反応性官能基の含有される部位およ

び様式によって変化する。

(C)の含有数の好ましい範囲を例示すると、組成物の物性バランスを重視する場合には、好ましくはブロック共重合体1分子当たり0.1以上であり、より好ましくは0.2以上であり、さらに好ましくは0.5以上である。物性の中でとくに耐衝撃性を重視する場合には、好ましくはブロック共重合体1分子当たり1.0以上であり、より好ましくは2.0以上である。含有数の上限はとくに定めないが、得られる組成物の特性に応じて設定することができる。以下の記述で、反応性官能基の含有数が数値上ブロック共重合体1分子当たり1.0を下回る場合には、反応性官能基をブロック共重合体1分子当たり1.0個以上有するブロック共重合体と、反応性官能基を有しないブロック共重合体の混合物と解釈する。

反応性官能基(C)の含有される部位は、とくに限定されないが、メタアクリル系重合体ブロック(A)およびアクリル系重合体ブロック(B)の両方またはいずれかに含まれていること、重合体ブロックと重合体ブロックのあいだに挟まれていること、および、分子鎖末端に含まれていることができる。

(C)の含有される様式は、とくに限定されないが、単量体由来であること、分子鎖末端に直接または適当な有機基を介して結合されていることができる。(C)が単量体由来である場合には、その単量体からなる繰り返し単位の数、単量体の含まれる重合体ブロック当たり1または2以上であることができ、その数が2以上である場合には、その単量体が重合されている様式はランダム共重合またはブロック共重合であることができる。A-B型のジブロック共重合体を例にとって表わすと、(A/C)-B型、A-(B/C)型、C-A-B型、A-B-C型などのいずれであってもよい。A-B-A型のトリブロック共重合体を例にとって表わすと、(A/C)-B-A型、(A/C)-B-(A/C)型、A-(B/C)-A型、C-A-B-A型、C-A-B-A-C型などのいずれであってもよい。ここで(A/C)とは、ブロックAに官能基Cが含有されていることを表わす。

反応性官能基(C)の2種以上を併用する場合には、それぞれの含有される部位と含有される様式は、自由に設定してよい。また、それぞれの反応性官能基が

同一の重合体ブロックに含まれる場合、お互いに別の重合体ブロックに含まれる場合などをあげることができ、目的に応じて使い分けることができる。

ブロック共重合体 (b) の数平均分子量は、とくに限定されず、ブロック (A) とブロック (B) にそれぞれ必要とされる分子量から決めればよい。(b) の数平均分子量の範囲を例示すると、主に耐衝撃性の改質を目的とする場合は、300000～5000000が好ましく、より好ましくは400000～4000000、さらに好ましくは500000～3000000である。また、主に加工性の改質を目的とする場合は、100000～10000000が好ましく、より好ましくは200000～7000000、さらに好ましくは300000～4000000である。また、樹脂とエラストマーの中間の弾性率を有するコンパウンド材料を得ることを目的とする場合には、100000～5000000が好ましく、より好ましくは300000～4000000、さらに好ましくは500000～3000000である。これらの場合に、数平均分子量が小さいと物性が低下し、また、数平均分子量が大きいと加工性が低下する傾向があるため、必要とする物性バランスに応じて設定される。

ブロック共重合体 (b) のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) の比 ( $M_w/M_n$ ) も、とくに限定はないが、1.8以下であることが好ましく、1.5以下であることがさらに好ましい。 $M_w/M_n$  が1.8をこえるとブロック共重合体の均一性が低下する傾向がある。

ブロック共重合体 (b) を構成するメタアクリル系重合体ブロック (A) とアクリル系重合体ブロック (B) の組成比は、とくに限定されず、使用する用途において要求される物性、組成物の加工時に要求される成形性、およびブロック A とブロック B にそれぞれ必要とされる分子量から決めればよい。

ブロック (A) とブロック (B) の組成比の範囲を例示すると、主に耐衝撃性の改質を目的とする場合は、ブロック (A) が5～90重量%、ブロック (B) が95～10重量%であることが好ましい。より好ましくは、(A) が10～80重量%、(B) が90～20重量%、さらに好ましくは、(A) が20～50重量%、

(B) が 80 ～ 50 重量%である。(A) の割合が 5 重量%より少ないと、熱可塑性樹脂との相溶性が低下するために成形体の外観不良やウェルド物性の低下などをもたらす傾向がある。(B) の割合が 10 重量%より少ないと、熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が低下する傾向がある。

また、主に加工性の改質を目的とする場合は、ブロック(A)が 5 ～ 95 重量%、ブロック(B)が 95 ～ 5 重量%であることが好ましい。より好ましくは、(A) が 10 ～ 90 重量%、(B) が 90 ～ 10 重量%、さらに好ましくは、(A) が 20 ～ 80 重量%、(B) が 80 ～ 20 重量%である。加工性の改質を目的とする場合は、一般的に前記の耐衝撃性の改質を目的とする場合に比べて、ブロック共重合体(b)の添加量が少ないために、適用できる組成の範囲は大きい。(A) の割合が 5 重量%より少ないと、熱可塑性樹脂との相溶性が低下するために成形体の外観不良やウェルド物性の低下などをもたらす傾向がある。(B) の割合が 5 重量%より少ないと、熱可塑性樹脂組成物の加工性の改質効果が小さくなる傾向がある。

また、樹脂とエラストマーの中間の弾性率を有するコンパウンド材料を得ることを目的とする場合には、ブロック(A)が 5 ～ 90 重量%、ブロック(B)が 95 ～ 10 重量%であることが好ましい。より好ましくは、(A) が 10 ～ 80 重量%、(B) が 90 ～ 20 重量%、さらに好ましくは、(A) が 20 ～ 60 重量%、(B) が 80 ～ 40 重量%である。(A) の割合が 5 重量%より少ないと、熱可塑性樹脂との相溶性が低下するために成形体の外観不良やウェルド物性の低下などをもたらす傾向がある。(B) の割合が 10 重量%より少ないと、熱可塑性樹脂組成物の物性バランスが低下する傾向がある。

ブロック共重合体を構成するブロック(A)とブロック(B)のガラス転移温度の関係は、ブロック(A)のガラス転移温度を  $T_g A$ 、ブロック(B)のそれを  $T_g B$  として、下式の間関係を満たすことが好ましい。

$$T_g A > T_g B$$

前記、重合体のガラス転移温度( $T_g$ )の設定は、概略、下記の Fox 式に従い、各重合体部分の単量体の重量比率を設定することにより行なうことができる。

$$1/T_g = (W_1/T_{g1}) + (W_2/T_{g2}) + \dots + (W_m/T_{gm})$$

$$W_1 + W_2 + \dots + W_m = 1$$

式中、 $T_g$ は重合体部分のガラス転移温度を表し、 $T_{g1}$ 、 $T_{g2}$ 、 $\dots$ 、 $T_{gm}$ は各重合単量体のガラス転移温度を表す。また、 $W_1$ 、 $W_2$ 、 $\dots$ 、 $W_m$ は各重合単量体の重量比率を表す。

前記Fox式における各重合単量体のガラス転移温度は、たとえば、Polymer Handbook Third Edition (Wiley-Interscience, 1989) 記載の値を用いればよい。なお、前記ガラス転移温度は、DSC (示差走査熱量測定) または動的粘弾性の  $\tan \delta$  ピークにより測定することができるが、ブロック(A)とブロック(B)の極性が近すぎたり、ブロックの単量体の連鎖数が少なすぎると、それら測定値と、前記Fox式による計算式とがずれる場合がある。

また、熱可塑性樹脂組成物に透明性を付与するためには、熱可塑性樹脂(a)とブロック共重合体(b)の屈折率を合わせる方法、ブロック共重合体(b)の分散径を一定以下にする方法、両者を併用する方法があげられる。

熱可塑性樹脂(a)とブロック共重合体(b)の屈折率を合わせる場合には、熱可塑性樹脂(a)の屈折率を $n_a$ 、ブロック共重合体(b)の屈折率を $n_b$ として、 $n_a$ と $n_b$ の差の範囲を例示すると、好ましくは0.1以下、より好ましくは0.05以下、さらに好ましくは0.02以下、最も好ましくは0.01以下である。また、ブロック共重合体(b)の分散径を一定以下にする場合には、成形体の超薄切片を適当な染色剤で処理したTEM観察における(b)の分散径の範囲を例示すると、好ましくは800nm以下、より好ましくは400nm以下、さらに好ましくは200nm以下、最も好ましくは100nm以下である。また、この二つの方法を併用する場合にあっては、透明性に関して相乗的な効果が得られる。

前記樹脂(a)とブロック共重合体(b)の屈折率は、たとえば、Polymer Handbook Third Edition (Wiley-Interscience, 1989) 記載の値を用いるか、屈折率計でナトリウムD線を用いて測定した値を用いることができる。

<メタアクリル重合体ブロック(A)>

ブロック (A) を構成する単量体は、所望する物性のブロック共重合体を得やすい点、コストおよび入手しやすさの点から、メタアクリル酸エステルを主成分とする。ここで「主成分とする」とは、その成分を 50 重量%以上、好ましくは 75 重量%以上含有することを指す。すなわち、ブロック (A) は、メタアクリル酸エステル 50 ~ 100 重量%、好ましくは 75 ~ 100 重量%、および、これと共重合可能なビニル系単量体 0 ~ 50 重量%、好ましくは 0 ~ 25 重量%とからなる。反応性官能基 (C) が単量体由来であり、かつその単量体がメタアクリル系重合体ブロック (A) に含まれる場合には、その単量体はメタアクリル酸エステル、あるいはメタアクリル酸エステルと共重合可能なビニル系単量体のいずれであってもよいが、前記組成を満たすものとする。前記メタアクリル酸エステルの割合が少なすぎると、メタアクリル酸エステルの特徴である、耐候性、高いガラス転移点、樹脂との相溶性などが損なわれる傾向が生ずる。

ブロック (A) に必要とされる分子量は、ブロック (A) に必要とされる凝集力と、その重合に必要な時間、さらにはブロック共重合体 (b) の熱可塑性樹脂 (a) に対する分散径から決めればよい。

凝集力は、分子間の相互作用（言い換えれば極性）と絡み合いの度合いに依存するとされており、分子量を増やすほど絡み合い点が増加して凝集力を増加させる。すなわち、ブロック (A) に必要とされる分子量を  $M_A$  とし、ブロック (A) を構成する重合体の絡み合い点間分子量を  $M_{cA}$  として  $M_A$  の範囲を例示すると、凝集力が必要な場合には、好ましくは  $M_A > M_{cA}$  である。さらに例をあげると、さらなる凝集力が必要とされる場合には、好ましくは  $M_A \times 2 > M_{cA}$  であり、逆に、ある程度の凝集力とクリープ性を両立させたいときは、 $M_{cA} < M_A < 2 \times M_{cA}$  が好ましい。絡み合い点間分子量は、Wuらの文献（ポリマーエンジニアリングアンドサイエンス (Polym. Eng. and Sci.)、1990年、30巻、753頁）などを参照すればよい。たとえば、ブロック A がすべてメタアクリル酸メチルから構成されているとして、凝集力が必要とされる場合のブロック A の数平均分子量の範囲を例示すると、9200 以上であることが好ましい。ただし、数平均分子量が大きいと重合時間が長くなる傾向があるため、必要とする生産性に

応じて設定すればよいが、好ましくは200000以下、さらに好ましくは100000以下である。

分散径については、詳しくは後述するが、所望の分散径を得るために、ブロック共重合体(b)の加工時の粘度が適切になるように、さらに、ブロックAと樹脂との相容性(言い換えると極性の関係)、反応性官能基(C)の量と場所なども勘案して、ブロック(A)に必要とされる分子量を設計すればよい。

ブロック(A)を構成するメタアクリル酸エステルとしては、たとえば、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸n-プロピル、メタアクリル酸イソプロピル、メタアクリル酸n-ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸tert-ブチル、メタアクリル酸n-ペンチル、メタアクリル酸n-ヘキシル、メタアクリル酸n-ヘプチル、メタアクリル酸n-オクチル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ノニル、メタアクリル酸デシル、メタアクリル酸ドデシル、メタアクリル酸ステアシルなどのメタアクリル酸脂肪族炭化水素(たとえばアルキル)エステル;メタアクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸イソボルニルなどのメタアクリル酸脂環式炭化水素エステル;メタアクリル酸ベンジルなどのメタアクリル酸アラルキルエステル;メタアクリル酸フェニル、メタアクリル酸トルイルなどのメタアクリル酸芳香族炭化水素エステル;メタアクリル酸2-メトキシエチル、メタアクリル酸3-メトキシブチルなどのメタアクリル酸とエーテル性酸素を有する官能基含有アルコールとのエステル;メタアクリル酸トリフルオロメチルメチル、メタアクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、メタアクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、メタアクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、メタアクリル酸2-パーフルオロエチル、メタアクリル酸パーフルオロメチル、メタアクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、メタアクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、メタアクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、メタアクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、メタアクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチルなどのメタアクリル酸フッ化アルキルエステルなどがあげられる。



これらは単独でまたはこれらの2種以上を組み合わせる用いられる。これらの中でも、組み合わせる熱可塑性樹脂との相溶性、コストおよび入手しやすさの点で、メタアクリル酸メチルが好ましく、後述する変換反応を利用してカルボキシル基または酸無水物基を導入したい場合には、メタアクリル酸 *tert*-ブチルが好ましい。また、メタアクリル酸イソボルニル、メタアクリル酸シクロヘキシルなどを共重合させることによって、ガラス転移温度を高くすることができる。

ブロック (A) を構成するメタアクリル酸エステルと共重合可能なビニル系単量体としては、たとえば、アクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、シアニ化ビニル化合物、共役ジエン系化合物、ハロゲン含有不飽和化合物、不飽和ジカルボン酸化合物、ビニルエステル化合物、マレイミド系化合物などをあげることができる。

アクリル酸エステルとしては、たとえば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 *t*-ブチル、アクリル酸 *n*-ペンチル、アクリル酸 *n*-ヘキシル、アクリル酸 *n*-ヘプチル、アクリル酸 *n*-オクチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアシルなどのアクリル酸脂肪族炭化水素（たとえばアルキル）エステル；アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボルニルなどのアクリル酸脂環式炭化水素エステル；アクリル酸フェニル、アクリル酸トルイルなどのアクリル酸芳香族炭化水素エステル；アクリル酸ベンジルなどのアクリル酸アラルキルエステル；アクリル酸 2-メトキシエチル、アクリル酸 3-メトキシブチルなどのアクリル酸とエーテル性酸素を有する官能基含有アルコールとのエステル；アクリル酸トリフルオロメチルメチル、アクリル酸 2-トリフルオロメチルエチル、アクリル酸 2-パーフルオロエチルエチル、アクリル酸 2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、アクリル酸 2-パーフルオロエチル、アクリル酸パーフルオロメチル、アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、アクリル酸 2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、アクリル酸 2-パーフルオロヘキシルエチル、アクリル酸 2-パーフルオロデシルエ

チル、アクリル酸 2-パーフルオロヘキサデシルエチルなどのアクリル酸フッ化アルキルエステルなどをあげることができる。

芳香族アルケニル化合物としては、たとえば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $p$ -メトキシスチレンなどをあげることができる。

シアン化ビニル化合物としては、たとえば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどをあげることができる。

共役ジエン系化合物としては、たとえば、ブタジエン、イソプレンなどをあげることができる。

ハロゲン含有不飽和化合物としては、たとえば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンなどをあげることができる。

不飽和ジカルボン酸化合物としては、たとえば、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル、フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステルなどをあげることができる。

ビニルエステル化合物としては、たとえば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなどをあげることができる。

マレイミド系化合物としては、たとえば、マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどをあげることができる。

これらは単独でまたはこれらの 2 種以上を組み合わせて用いられる。これらのビニル系単量体は、組み合わせる熱可塑性樹脂との相溶性によって好ましいものを選択することができる。また、ブロック共重合体にある性能を付与するために好ましいものを選択することができる。たとえば、ブロック共重合体の耐熱性の向上を目的として、メタアクリル酸エステルの重合体よりも  $T_g$  の高い単量体を共重合することができる。また、メタアクリル酸メチルの重合体は熱分解によりほぼ定量的に解重合するが、それを抑えるために、アクリル酸エステル、たとえ

ば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 2-メトキシエチルもしくはそれらの混合物、または、メタクリル酸、メタクリル酸無水物、スチレンなどを共重合することができる。また、さらなる耐油性の向上を目的として、アクリロニトリルを共重合することができる。また、凝集力を向上させるために、絡み合い点間分子量や極性の異なる単量体を共重合することができる。

ブロック (A) のガラス転移温度は、好ましくは 25℃ 以上、より好ましくは 40℃ 以上、さらに好ましくは 50℃ 以上である。ガラス転移温度が 25℃ 未満になると、熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性、HDT などの熱安定性が充分でなくなる場合がある。

前記重合体ブロック (A) のガラス転移温度 ( $T_g$ ) の設定は、前記の Fox 式に従い、各重合体部分の単量体の重量比率を設定することにより行なうことができる。ここでは、ガラス転移温度は、各重合単量体のガラス転移温度として Polymer Handbook Third Edition (Wiley-Interscience, 1989) 記載の値を用いて、Fox 式に従って計算したものとする。

#### < アクリル系重合体ブロック (B) >

ブロック (B) を構成する単量体は、所望する物性の組成物を得やすい点、コストおよび入手しやすさの点から、アクリル酸エステルを主成分とする。すなわち、ブロック (B) は、アクリル酸エステル 50~100 重量%、好ましくは 75~100 重量%、および、これと共重合可能なビニル系単量体 0~50 重量%、好ましくは 0~25 重量% とからなる。反応性官能基 (C) が単量体由来であり、かつその単量体がアクリル系重合体ブロック (B) に含まれる場合には、その単量体はアクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルと共重合可能なビニル系単量体のいずれであってもよいが、前記組成を満たすものとする。前記アクリル酸エステルの割合が少なすぎると、それらアクリル酸エステルを用いる場合の特徴である組成物の物性、とくに耐衝撃性もしくは柔軟性が損なわれる傾向が生ずる。

ブロック (B) に必要とされる分子量は、ブロック (B) に必要とされる弾性率とゴム弾性、その重合に必要な時間およびブロック共重合体 (b) の熱可塑性

樹脂（a）に対する分散径から決めればよい。

弾性率は、分子鎖の動き易さ（言い換えればガラス転移温度）とその分子量に密接な関連があり、ある一定以上の分子量でないと本来の弾性率を示さない。ゴム弾性についても同様であるが、ゴム弾性の観点からは、分子量が大きい方が望ましい。すなわち、ブロックBに必要とされる分子量を $M_B$ としてその範囲を例示すると、好ましくは $M_B > 3000$ 、より好ましくは $M_B > 5000$ 、さらに好ましくは $M_B > 10000$ 、とくに好ましくは $M_B > 20000$ 、最も好ましくは $M_B > 40000$ である。ただし、数平均分子量が大きいと重合時間が長くなる傾向があるため、必要とする生産性に応じて設定すればよいが、好ましくは500000以下であり、さらに好ましくは300000以下である。

分散径については詳しくは後述するが、所望の分散径を得るために、ブロック共重合体（b）の加工時の粘度が適切になるように、さらに、ブロックBと樹脂との相容性（言い換えると極性の関係）、反応性官能基（C）の量と場所なども勘案して、ブロックAに必要とされる分子量を設計すればよい。

ブロック（B）を構成するアクリル酸エステルとしては、たとえば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸n-ペンチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸n-ヘプチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアシルなどのアクリル酸脂肪族炭化水素（たとえばアルキル）エステル；アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボルニルなどのアクリル酸脂環式炭化水素エステル；アクリル酸フェニル、アクリル酸トルイルなどのアクリル酸芳香族炭化水素エステル；アクリル酸ベンジルなどのアクリル酸アラルキルエステル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸3-メトキシブチルなどのアクリル酸とエーテル性酸素を有する官能基含有アルコールとのエステル；アクリル酸トリフルオロメチルメチル、アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、

アクリル酸 2-パーフルオロエチル、アクリル酸パーフルオロメチル、アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、アクリル酸 2-パーフルオロメチルー 2-パーフルオロエチルメチル、アクリル酸 2-パーフルオロヘキシルエチル、アクリル酸 2-パーフルオロデシルエチル、アクリル酸 2-パーフルオロヘキサデシルエチルなどのアクリル酸フッ化アルキルエステルなどをあげることができる。これらは単独でまたはこれらの 2 種以上を組み合わせる用いられる。

これらの中でも、熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性、コスト、および入手しやすさの点で、アクリル酸 *n*-ブチルが好ましい。また、組成物に耐油性が必要な場合は、アクリル酸 *n*-エチルが好ましい。また、低温特性が必要な場合はアクリル酸 2-エチルヘキシルが好ましい。さらに、耐油性と低温特性を両立させたいときにはアクリル酸 *n*-エチル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸 2-メトキシエチルの混合物が好ましい。

ブロック (B) を構成するメタアクリル酸エステルと共重合可能なビニル系単量体としては、たとえば、メタアクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物、共役ジエン系化合物、ハロンゲン含有不飽和化合物、不飽和ジカルボン酸化合物、ビニルエステル化合物、マレイミド系化合物などをあげることができる。

メタアクリル酸エステルとしては、たとえば、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸 *n*-プロピル、メタアクリル酸イソプロピル、メタアクリル酸 *n*-ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸 *t*-ブチル、メタアクリル酸 *n*-ペンチル、メタアクリル酸 *n*-ヘキシル、メタアクリル酸 *n*-ヘプチル、メタアクリル酸 *n*-オクチル、メタアクリル酸 2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ノニル、メタアクリル酸デシル、メタアクリル酸ドデシル、メタアクリル酸ステアシルなどのメタアクリル酸脂肪族炭化水素（たとえばアルキル）エステル；メタアクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸イソボルニルなどのメタアクリル酸脂環式炭化水素エステル；メタアクリル酸ベンジルなどのメタアクリル酸アラルキルエステル；メタアクリル酸フェニル、メタアクリル酸トルイルなどのメタアクリル酸芳香族炭化水素エステル；メタアクリル酸 2

ーメトキシエチル、メタアクリル酸 3-メトキシブチルなどのメタアクリル酸とエーテル性酸素を有する官能基含有アルコールとのエステル；メタアクリル酸トリフルオロメチルメチル、メタアクリル酸 2-トリフルオロメチルエチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロエチルエチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロエチル、メタアクリル酸パーフルオロメチル、メタアクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロヘキシルエチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロデシルエチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロヘキサデシルエチルなどのメタアクリル酸フッ化アルキルエステルなどをあげることができる。

芳香族アルケニル化合物としては、たとえば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $p$ -メトキシスチレンなどをあげることができる。シアン化ビニル化合物としては、たとえば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどをあげることができる。

共役ジエン系化合物としては、たとえば、ブタジエン、イソプレンなどをあげることができる。

ハロゲン含有不飽和化合物としては、たとえば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンなどをあげることができる。

不飽和ジカルボン酸化合物としては、たとえば、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル、フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステルなどをあげることができる。

ビニルエステル化合物としては、たとえば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなどをあげることができる。

マレイミド系化合物としては、たとえば、マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマ

レイミド、シクロヘキシルマレイミドなどをあげることができる。

これらは単独でまたはこれらの2種以上を組み合わせて用いられる。これらのビニル系単量体は、ブロック(B)に要求されるガラス転位温度、弾性率、極性、また、組成物に要求される物性などによって好ましいものを選択することができる。たとえば、組成物の耐油性の向上を目的としてアクリロニトリルを共重合することができる。

ブロック(B)のガラス転位温度は、好ましくは25℃以下、より好ましくは0℃以下、さらに好ましくは-20℃以下である。ガラス転位温度が25℃より高いと熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が充分でなくなる場合がある。

前記重合体ブロック(B)のガラス転移温度( $T_g$ )の設定は、前記のFox式に従い、各重合体部分の単量体の重量比率を設定することにより行なうことができる。ここでは、ガラス転移温度は、各重合単量体のガラス転移温度としてPolymer Handbook Third Edition (Wiley-Interscience, 1989)記載の値を用いて、Fox式に従って計算したものとする。

#### <反応性官能基(C)>

反応性官能基(C)は、エポキシ基、加水分解性シリル基、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、酸無水物基、アルケニル基、活性塩素基およびオキサゾリン基からなる群より選ばれた少なくとも1種であることが好ましく、エポキシ基、または加水分解性シリル基であることがより好ましく、エポキシ基であることがさらに好ましい。これらの官能基は所望に応じて選択することができる。

以下に、反応性官能基(C)として好ましい官能基のうち、エポキシ基、加水分解性シリル基、アミノ基、酸無水物基、アルケニル基および活性塩素基について説明する。

##### (エポキシ基)

エポキシ基は、カルボン酸や水酸基、アミノ基と容易に反応するので、それら極性基を含有する重合体と反応させることができる。反応させる樹脂としては、それら極性基を含有する重合体であればとくに限定されないが、たとえば、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂があげられる。ま

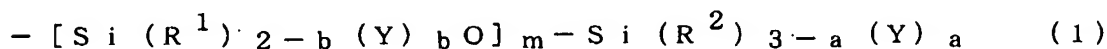
た、塩化ビニル系樹脂、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合 (A B S) 樹脂などの極性の高い樹脂に対しても好適に使用できる。

エポキシ基は、エポキシ環を含有する有機基であればとくに限定されないが、たとえば、1, 2-エポキシエチル基、2, 3-エポキシプロピル基 (すなわちグリシジル基)、2, 3-エポキシ-2-メチルプロピル基などのエポキシ環を有する脂肪族炭化水素 (たとえばアルキル) 基; 3, 4-エポキシシクロヘキシル基などのエポキシ環を有する脂環式炭化水素基などをあげることができる。これらは、所望の反応性、反応速度、入手の容易さ、コストなどから選択すればよく、とくに制限はないが、これらの中では入手の容易さなどからはグリシジル基が最も好ましい。

エポキシ基を有する単量体としては、たとえば、メタアクリル酸グリシジル、2, 3-エポキシ-2-メチルプロピルメタアクリレート、(3, 4-エポキシシクロヘキシル) メチルメタアクリレートなどのメタアクリル酸とエポキシ環を含有する有機基含有アルコールとのエステル; アクリル酸グリシジル、2, 3-エポキシ-2-メチルプロピルアクリレート、(3, 4-エポキシシクロヘキシル) メチルアクリレートなどのアクリル酸とエポキシ環を含有する有機基含有アルコールとのエステル; 4-ビニル-1-シクロヘキセン1, 2-エポキシドなどのエポキシ基含有不飽和化合物などをあげることができる。これらは、所望の反応性、反応速度、入手の容易さ、コストなどから選択すればよく、とくに制限はないが、これらの中では入手の容易さなどからはメタアクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジルが最も好ましい。

(加水分解性シリル基)

加水分解性シリル基としては、一般式 (1) で表わされる基をあげることができる。



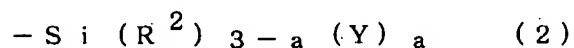
式中、 $R^1$  および  $R^2$  は、いずれも炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基、または、 $(R')_3SiO-$  ( $R'$  は炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基であって、3 個の  $R'$  は同一であつ



てもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示す。 $R^1$ または $R^2$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $Y$ は、水酸基または加水分解性基を示し、 $Y$ が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 $a$ は、0、1、2または3を示す。 $b$ は、0、1または2を示す。 $m$ は0～19の整数である。 $a + m \times b \geq 1$ である。

加水分解性基としては、たとえば、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基をあげることができる。これらのうちでは、アルコキシ基、アミド基、アミノオキシ基が好ましいが、加水分解性が穏やかで取り扱い易いという点から、アルコキシ基がとくに好ましい。

加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができ、 $(a + \sum b)$ は1～5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性シリル基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。反応性シリル基を形成するケイ素原子は1個以上である。シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、20個以下であることが好ましい。とくに、一般式(2)で表わされる反応性シリル基が、入手が容易であるので好ましい。



式中、 $R^2$ 、 $Y$ および $a$ は前記と同じ。

さらに加水分解性シリル基の例をあげると、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリプロポキシシリル基、トリイソプロポキシシリル基、トリブトキシシリル基などのトリアルコキシシリル基；ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基、ジプロポキシメチルシリル基、ジブトキシメチルシリル基、ジメトキシエチルシリル基、ジエトキシエチルシリル基、ジプロポキシエチルシリル基、ジブトキシエチルシリル基などのジアルコキシアルキルシリル基；メトキシジメチルシリル基、エトキシジメチルシリル基、プロポキシジメチルシリル基、ブトキシジメチルシリル基、メトキシジエチルシリル基、エトキシ

ジエチルシリル基、プロポキシジエチルシリル基、ブトキシジエチルシリル基などのアルコキシジアルキルシリル基などをあげることができる。

これらは、所望の加水分解性、反応速度、入手の容易さ、コストなどから選択すればよく、とくに制限はない。以下に所望の反応性に合わせた設計を例示すると、反応速度が速いことが要求される場合には、ケイ素原子に結合したアルコキシ基がメトキシ基またはエトキシ基であることが好ましく、メトキシ基であることがさらに好ましい。反応速度が遅いことが要求される場合には、ケイ素原子に結合したアルコキシ基の炭素数が2より大きいことが好ましく、炭素数が3より大きいことがさらに好ましい。シリル基に結合したアルコキシ基の数についてもとくに制限はないが、反応速度の速さ、結合の安定性、あるいは架橋密度を重視する場合にはトリアルコキシシリル基を、反応速度の遅さや、架橋密度が密すぎないことが要求される場合には、ジアルコキシアルキルシリル基を、架橋ではなく鎖を延長させたい場合にはアルコキシジアルキルシリル基を選択すればよい。

加水分解性シリル基を有する単量体としては、たとえば、メタアクリル酸と加水分解性シリル基を有するアルコールとのエステル、ケイ素含有不飽和化合物などをあげることができる。

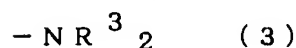
メタアクリル酸と加水分解性シリル基を有するアルコールとのエステルとしては、たとえば、 $\gamma$ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリエトキシシラン、 $\gamma$ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリプロポキシシラン、 $\gamma$ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリスプロポキシシラン、 $\gamma$ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリブトキシシラン、 $\gamma$ -(メタクリロイルオキシプロピル)ジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -(メタクリロイルオキシプロピル)ジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -(メタクリロイルオキシプロピル)ジエトキシメチルシラン、 $\gamma$ -(メタクリロイルオキシプロピル)ジプロポキシメチルシラン、 $\gamma$ -(メタクリロイルオキシプロピル)ジイソプロポキシメチルシラン、 $\gamma$ -(メタクリロイルオキシプロピル)ジブトキシメチルシランなどをあげることができる。メタクリロイルオキシ基とシリル基をつなぐ炭化水素基の種類にも、とくに制限はないが、入手しやすさの点から

ここではプロピル基を例示している。

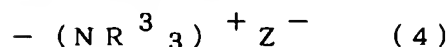
ケイ素含有不飽和化合物としては、たとえば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルジメトキシメチルシラン、ビニルジエトキシメチルシラン、ビニルジプロポキシメチルシラン、ビニルジイソプロポキシメチルシラン、ビニルジブトキシメチルシラン、ビニルジメトキシエチルシラン、ビニルジエトキシエチルシラン、ビニルジプロポキシエチルシラン、ビニルジイソプロポキシエチルシラン、ビニルジブトキシエチルシラン、ビニルメトキシジメチルシラン、ビニルエトキシジメチルシラン、ビニルプロポキシジメチルシラン、ビニルイソプロポキシジメチルシラン、ビニルブトキシジメチルシランなどをあげることができる。

(アミノ基)

アミノ基は、限定されないが、一般式(3)で示されるアミノ基または一般式(4)で示されるアンモニウム塩であることができる。



式中、 $R^3$ は、水素または炭素数1～20の1価の有機基であり、2個の $R^3$ は互いに同一でもよく異なってもよく、また、他端において相互に連結し、環状構造を形成していてもよい。



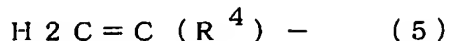
式中、 $R^3$ は、前記と同じである。3個の $R^3$ は互いに同一でもよく、異なってもよい。また、他端において相互に連結し、環状構造を形成していてもよい。 $Z^-$ は対アニオンである。

前記式中、 $R^3$ は、水素または炭素数1～20の1価の有機基であり、たとえば、水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基などをあげることができる。

アミノ基を有する単量体としては、たとえば、メタアクリル酸2-アミノエチル、アクリル酸2-アミノエチルなどをあげることができる。

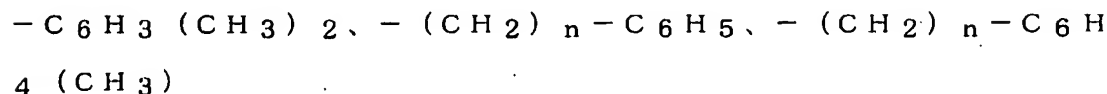
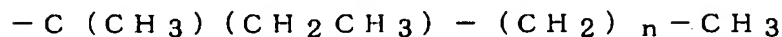
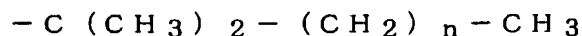
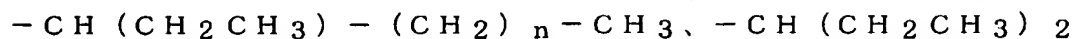
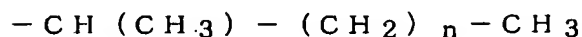
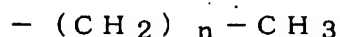
(アルケニル基)

アルケニル基は、限定されないが、一般式(5)で表わされる基であることが好ましい。



式中、 $\text{R}^4$ は、水素原子または炭素数1～20の炭化水素基、好ましくは水素原子である。

炭素数1～20の炭化水素基としては、具体的には以下のような基が例示される。



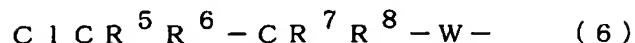
$n$ は0以上の整数である。各基の合計炭素数は20以下である。

アルケニル基と重合体の主鎖の結合形式は、とくに限定されないが、炭素-炭素結合、エステル結合、エーテル結合、カーボネート結合、アミド結合、ウレタン結合などを介して結合されていることが好ましい。

アルケニル基を有する単量体としては、たとえば、アリルメタアクリレートなどをあげることができる。

(活性塩素基)

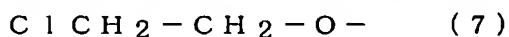
活性塩素基は、限定されないが、一般式(6)で表わされる基であることが好ましい。



式中、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ および $\text{R}^8$ は、水素原子または炭素数1～20の炭化水素基、好ましくは水素原子である。Wは2価の結合基である。

一般式(6)において、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  および  $R^8$  としては、たとえば、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基などの炭素数1～20の1価の有機基をあげることができる。

Wは、2価の結合基である。2価の結合基としては、酸素原子、硫黄原子などをあげることができる。これらのうちでは、酸素原子が好ましい。とくに、一般式(7)で表わされる活性塩素基が、入手が容易であるので好ましい。

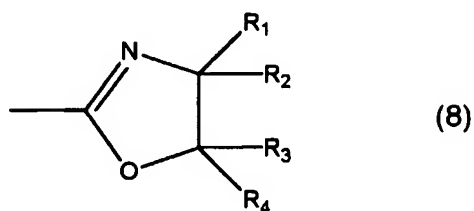


活性塩素基を有する単量体としては、たとえば、2-クロロエチルビニルエーテルなどをあげることができる。

(オキサゾリン基)

オキサゾリン基は、エポキシ基、アミノ基、カルボキシ基、酸無水物などと反応するので、それら極性基を含有する重合体と反応させることができる。反応させる樹脂としては、それら極性基を含有する重合体であればとくに限定されないが、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂が好ましい。

オキサゾリン基は、限定されないが、一般式(8)で表わされる基であることが好ましい。



一般式(8)において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基、シクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、置換アリール基を表す。

オキサゾリン基を有する単量体としては、たとえば、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-メチル-2-オ

キサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリンなどがあげられる。

#### (水酸基)

水酸基は、限定されないが、アルコール性水酸基であることが好ましい。

水酸基を有する単量体としては、たとえば、メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタアクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタアクリル酸のエチレンオキサイド付加物、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸のエチレンオキサイド付加物などをあげることができる。

#### (酸無水物基)

酸無水物基は、限定されないが、カルボン酸の無水物であることが好ましい。それらの中では、重合体中の任意の点を基点として、1, 2-ジカルボン酸の無水物(5員環)、1, 3-ジカルボン酸の無水物(6員環)、1, 4-ジカルボン酸の無水物(7員環)などがあげられる。

酸無水物基を有する単量体としては、たとえば、無水マレイン酸、無水アクリル酸、無水メタクリル酸などがあげられる。

#### <反応性官能基(C)の導入方法>

反応性官能基(C)がブロック共重合体に含有される場合において、反応性官能基(C)の導入方法について説明する。大きく分けて、重合反応により反応性官能基(C)を有する単量体を重合体ブロックに導入する方法と、末端官能基変換により分子鎖末端に反応性官能基(C)を導入する方法がある。以下に、それぞれの方法について説明する。

重合反応により反応性官能基(C)を有する単量体を重合体ブロックに導入する方法では、官能基(C)は、官能基(C)を有する単量体からなる少なくとも1つの繰り返し単位の形で、メタアクリル系重合体ブロック(A)およびアクリル系重合体ブロック(B)の両方またはいずれかに含有されることになる。

この方法により、エポキシ基、加水分解性シリル基、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、活性塩素基、オキサゾリン基を導入することができる。

その場合に反応性官能基(C)を有する単量体としては、たとえば、メタアク

リル酸またはメタアクリル酸エステル、アクリル酸またはアクリル酸エステル、ケイ素含有不飽和化合物、エポキシ基含有不飽和化合物、活性塩素基含有不飽和化合物などをあげることができる。具体的な例は前に述べたが、反応性官能基(C)を有する単量体は、それらに限定されない。

末端官能基変換により分子鎖末端に反応性官能基(C)を導入する方法では、反応性官能基(C)は分子鎖末端に、直接または適当な有機基を介して結合する。

加水分解性シリル基を末端に有するブロック共重合体の合成方法としては、たとえば、アルケニル基を末端に有するブロック共重合体に、加水分解性シリル基を有するヒドロシラン化合物を、ヒドロシリル化触媒存在下に付加させる方法；水酸基を末端に有するブロック共重合体に、一分子中に反応性シリル基とイソシアネート基のような水酸基と反応し得る基を有する化合物を反応させる方法などをあげることができる。

アルケニル基を末端に有するブロック共重合体の合成方法としては、たとえば、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を末端に有するブロック共重合体に、たとえばアルケニル基を有するオキシアニオンまたはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法がある。

水酸基を末端に有するブロック共重合体の合成方法としては、たとえば、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を末端に有するブロック共重合体に、水酸基を有するオキシアニオンまたはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法がある。ここで述べる反応性の高い炭素-ハロゲン結合を末端に有するブロック共重合体は、後述するリビングラジカル重合によって得ることができる。これらの方法により、加水分解性シリル基、アルケニル基および水酸基を導入することができる。

さらに、重合反応により重合体ブロックに導入された単量体のエステル部位を官能基変換反応させることによりカルボキシル基、酸無水物基を導入することができる。

カルボキシル基を有するブロック共重合体の合成方法としては、たとえば、メタクリル酸 *t*-ブチル、アクリル酸 *t*-ブチル、メタクリル酸トリメチルシリル、

アクリル酸トリメチルシリルなどのような、カルボキシ基の前駆体となる官能基を有する単量体を含むブロック共重合体を合成し、加水分解もしくは酸分解など公知の化学反応、たとえば特開平10-298248、および特開2001-234146などに記載の方法によってカルボキシ基を生成させる方法がある。

酸無水物基を有するブロック共重合体の合成方法としては、前記のカルボキシ基を有するブロック共重合体を、加熱により脱水もしくは脱アルコール反応を行わせることで、隣り合った単量体のエステル部位をカルボン酸無水物に変換させることができる。

もしくは、メタクリル酸 $\epsilon$ -ブチル、アクリル酸 $\epsilon$ -ブチル、メタクリル酸トリメチルシリル、アクリル酸トリメチルシリルなどのような、カルボキシ基の前駆体となる官能基を有する単量体を含むブロック共重合体を合成し、上記のように加熱により脱アルコール反応を行わせることで、隣り合った単量体のエステル部位をカルボン酸無水物に変換させることができる。

また、ブロック共重合体を後述するリビングラジカル重合で製造する際の開始剤として、重合を開始するもの以外に、官能基をもつ有機ハロゲン化物、または、ハロゲン化スルホン化合物を用いることによって、容易に末端にアルケニル基、ヒドロキシ基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、加水分解性シリル基などの官能基が導入された重合体を得ることができる。

さらに、後述するリビングラジカル重合によって得た反応性の高い炭素-ハロゲン結合を末端に有するブロック共重合体を、熱的に処理して脱ハロゲン化水素反応を行なわせることによって、末端または内部にオレフィンを生成させることができる。

#### <ブロック共重合体(b)の製法>

前記ブロック共重合体を製造する方法としては、とくに限定されないが、高分子開始剤を用いた制御重合を用いることが好ましい。制御重合としては、リビングアニオン重合や連鎖移動剤を用いるラジカル重合、近年開発されたリビングラジカル重合があげられる。なかでも、リビングラジカル重合が、ブロック共重合体の分子量および構造の制御の点から好ましい。



リビングラジカル重合は、重合末端の活性が失われることなく維持されるラジカル重合である。リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続ける重合のことを指すが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にある擬リビング重合も含まれる。ここでの定義も後者である。リビングラジカル重合は、近年様々なグループで積極的に研究がなされている。

その例としては、ポリスルフィドなどの連鎖移動剤を用いるもの、コバルトポルフィリン錯体（ジャーナルオブアメリカンケミカルソサエティ（J. Am. Chem. Soc.）、1994年、116巻、7943頁）やニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの（マクロモレキュールズ（Macromolecules）、1994年、27巻、7228頁）、有機ハロゲン化物などを開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合（Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP）などをあげることができる。本発明において、これらのうちどの方法を使用するかはとくに制約はないが、制御の容易さの点などから原子移動ラジカル重合が好ましい。

原子移動ラジカル重合は、有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤とし、周期律表第8族、9族、10族または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として重合される（たとえば、マティジャスツェウスキー（Matyjaszewski）ら、ジャーナルオブアメリカンケミカルソサエティ（J. Am. Chem. Soc.）、1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ（Macromolecules）、1995年、28巻、7901頁、サイエンス（Science）、1996年、272巻、866頁、または、澤本（Sawamoto）ら、マクロモレキュールズ（Macromolecules）、1995年、28巻、1721頁参照）。

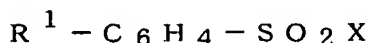
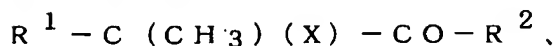
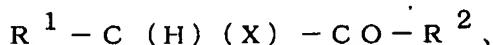
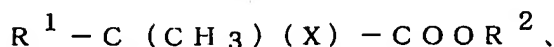
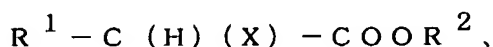
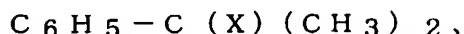
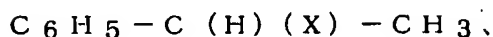
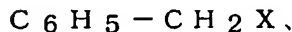
これらの方法によると、一般的に、非常に重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどの停止反応が起こりやすいラジカル重合でありながら、重合がリビング的に進行し、分子量分布の狭い（ $M_w/M_n = 1.1 \sim 1.5$ ）重合体が得られ、分子量を単量体と開始剤の仕込み比によって自由にコントロールすることができる。

原子移動ラジカル重合法において、開始剤として用いられる有機ハロゲン化物

またはハロゲン化スルホニル化合物としては、1官能性、2官能性、または、多官能性の化合物が使用できる。これらは目的に応じて使い分ければよいが、ジブロック共重合体を製造する場合は、開始剤の入手のしやすさの点から1官能性化合物が好ましく、A-B-A型のトリブロック共重合体、B-A-B型のトリブロック共重合体を製造する場合は、反応工程数、時間の短縮の点から2官能性化合物を使用するのが好ましく、分岐状ブロック共重合体を製造する場合は、反応工程数、時間の短縮の点から多官能性化合物を使用するのが好ましい。

また、前記開始剤として高分子開始剤を用いることも可能である。高分子開始剤とは、有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物のうち、分子鎖末端にハロゲン原子の結合した重合体からなる化合物である。このような高分子開始剤は、リビングラジカル重合法以外の制御重合法でも製造することが可能であるため、異なる重合法で得られる重合体を結合したブロック共重合体を得られるという特徴がある。

1官能性化合物としては、たとえば、



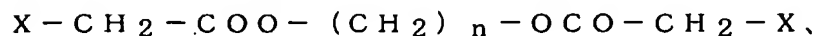
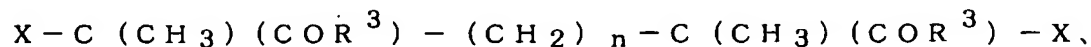
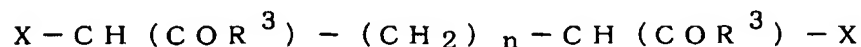
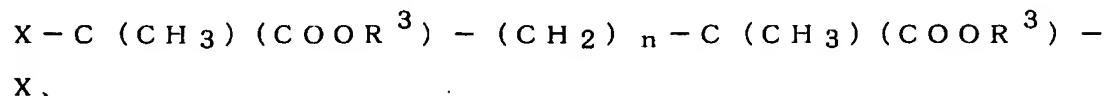
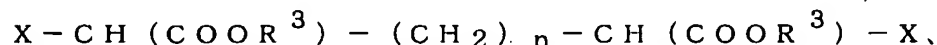
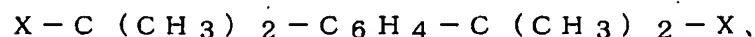
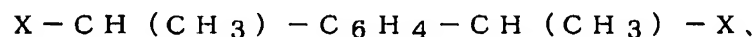
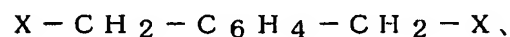
で示される化合物などがあげられる。

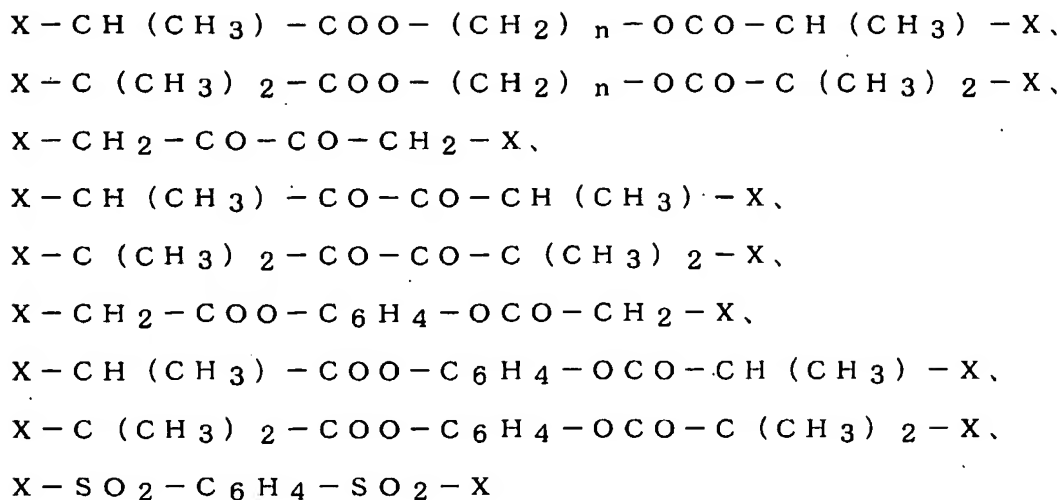
式中、 $\text{C}_6\text{H}_5$ はフェニル基、 $\text{C}_6\text{H}_4$ はフェニレン基（オルト置換、メタ置換、パラ置換のいずれでもよい）を表す。 $\text{R}^1$ は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または、炭素数7～20のアラルキル基を表す。 $\text{X}$ は、塩素、臭素またはヨウ素を表す。 $\text{R}^2$ は炭素数1～20の一価の有機基を表す。

$R^1$ として、炭素数1～20のアルキル基（脂環式炭化水素基を含む）の具体例としては、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、イソボルニル基などがあげられる。炭素数6～20のアリール基の具体例としては、たとえば、フェニル基、トリイル基、ナフチル基などがあげられる。炭素数7～20のアラルキル基の具体例としては、たとえば、ベンジル基、フェネチル基などがあげられる。

1官能性化合物の具体例としては、たとえば、臭化トシル、2-臭化プロピオン酸メチル、2-臭化プロピオン酸エチル、2-臭化プロピオン酸ブチル、2-臭化イソ酪酸メチル、2-臭化イソ酪酸エチル、2-臭化イソ酪酸ブチルなどがあげられる。これらのうちでは、2-臭化プロピオン酸エチル、2-臭化プロピオン酸ブチルが、アクリル酸エステル単量体の構造と類似しているために重合を制御しやすい点から好ましい。

2官能性化合物としては、たとえば、





で示される化合物などがあげられる。

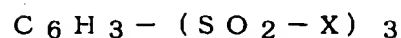
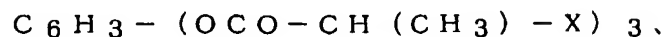
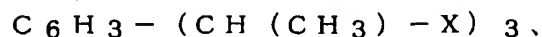
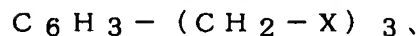
式中、 $R^3$  は、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 アリール基、または、炭素数 7～20 アラルキル基を表す。 $n$  は 0～20 の整数を表す。 $C_6H_5$ 、 $C_6H_4$ 、 $X$  は、前記と同様である。

$R^3$  の炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 7～20 のアラルキル基の具体例は、 $R^1$  の炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 7～20 のアラルキル基の具体例と同じであるため、説明は省略する。

2 官能性化合物の具体例としては、たとえば、ビス(プロモメチル)ベンゼン、ビス(1-プロモエチル)ベンゼン、ビス(1-プロモイソプロピル)ベンゼン、2, 3-ジプロモコハク酸ジメチル、2, 3-ジプロモコハク酸ジエチル、2, 3-ジプロモコハク酸ジブチル、2, 4-ジプロモグルタル酸ジメチル、2, 4-ジプロモグルタル酸ジエチル、2, 4-ジプロモグルタル酸ジブチル、2, 5-ジプロモアジピン酸ジメチル、2, 5-ジプロモアジピン酸ジエチル、2, 5-ジプロモアジピン酸ジブチル、2, 6-ジプロモピメリン酸ジメチル、2, 6-ジプロモピメリン酸ジエチル、2, 6-ジプロモピメリン酸ジブチル、2, 7-ジプロモスベリン酸ジメチル、2, 7-ジプロモスベリン酸ジエチル、2, 7-ジプロモスベリン酸ジブチルなどがあげられる。これらのうちでは、ビス(プロモメチル)ベンゼン、2, 5-ジプロモアジピン酸ジエチル、2, 6-ジプロ

モピメリン酸ジエチルが、原料の入手性の点から好ましい。

多官能性化合物としては、たとえば、



で示される化合物などがあげられる。

式中、 $\text{C}_6\text{H}_3$ は三価のフェニル基（3つの結合手の位置は1位～6位のいずれにある組み合わせでもよい）、Xは前記と同じである。

多官能性化合物の具体例としては、たとえば、トリス（ブロモメチル）ベンゼン、トリス（1-ブロモエチル）ベンゼン、トリス（1-ブロモイソプロピル）ベンゼンなどがあげられる。これらのうちでは、トリス（ブロモメチル）ベンゼンが、原料の入手性の点から好ましい。

なお、重合を開始する基以外に、官能基を持つ有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホン化合物を用いると、容易に末端または分子内に重合を開始する基以外の官能基が導入された重合体を得られる。このような重合を開始する基以外の官能基としては、アルケニル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、シリル基などがあげられる。

前記開始剤として用いることができる有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホン化合物は、ハロゲン基（ハロゲン原子）が結合している炭素がカルボニル基またはフェニル基などと結合しており、炭素-ハロゲン結合が活性化されて重合が開始する。使用する開始剤の量は、必要とするブロック共重合体の分子量に合わせて、単量体との比から決定すればよい。すなわち、開始剤1分子あたり、何分子の単量体を使用するかによって、ブロック共重合体の分子量を制御することができる。

前記原子移動ラジカル重合の触媒として用いられる遷移金属錯体としては、とくに限定はないが、好ましいものとして、1価および0価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄、ならびに、2価のニッケルの錯体があげられる。

これらの中でも、コストや反応制御の点から銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物としては、たとえば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅などがあげられる。その中でも塩化第一銅、臭化第一銅が、重合の制御の観点から好ましい。1価の銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために、2, 2'-ビピリジル、その誘導体（たとえば4, 4'-ジノリル-2, 2'-ビピリジル、4, 4'-ジ(5-ノリル)-2, 2'-ビピリジルなど）などの2, 2'-ビピリジル系化合物；1, 10-フェナントロリン、その誘導体（たとえば4, 7-ジノリル-1, 10-フェナントロリン、5, 6-ジノリル-1, 10-フェナントロリンなど）などの1, 10-フェナントロリン系化合物；テトラメチルジエチレントリアミン（TMEDA）、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチル（2-アミノエチル）アミンなどのポリアミンなどを配位子として添加してもよい。

また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体（ $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ）も触媒として好ましい。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類を添加してもよい。さらに、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体（ $\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ）、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体（ $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ）、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体（ $\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$ ）も、触媒として好ましい。

使用する触媒、配位子および活性化剤は、とくに限定されないが、使用する開始剤、単量体および溶媒と必要とする反応速度の関係から適宜決定すればよい。たとえば、アクリル酸エステルなどのアクリル系単量体の重合には、高分子鎖の成長末端が炭素-臭素結合を持つことが重合の制御の点から好ましいことから、使用する開始剤が有機臭化物または臭化スルホニル化合物であり、溶媒がアセトニトリルであることが好ましく、臭化銅、好ましくは臭化第一銅に含まれる銅を

中心金属とする金属錯体触媒を用い、ペンタメチルジエチレントリアミンなどの配位子を用いることが好ましい。また、メタアクリル酸エステルなどのメタアクリル系単量体の重合には、高分子鎖の成長末端が炭素-塩素結合を持つことが重合の制御の点から好ましいことから、使用する開始剤が有機塩化物または塩化スルホニル化合物であり、溶媒がアセトニトリル、必要に応じてトルエンなどとの混合溶媒であることが好ましく、塩化銅、好ましくは塩化第一銅に含まれる銅を中心金属とする金属錯体触媒を用い、ペンタメチルジエチレントリアミンなどの配位子を用いることが好ましい。

使用する触媒、配位子の量は、使用する開始剤、単量体および溶媒の量と必要とする反応速度の関係から決定すればよい。たとえば、分子量の高い重合体を得ようとする場合には、分子量の低い重合体を得ようとする場合よりも、開始剤／単量体の比を小さくしなければならないが、そのような場合に、触媒、配位子を多くして、反応速度を増大させることができる。また、ガラス転移点が室温より高い重合体が生成する場合、系の粘度を下げて攪拌効率を上げるために適当な有機溶媒を添加した場合には、反応速度が低下する傾向があるが、そのような場合には、触媒、配位子を多くして、反応速度を増大させることができる。

前記原子移動ラジカル重合は、無溶媒中で（塊状重合）、または、各種の溶媒中に行なうことができる。また、塊状重合、各種の溶媒中に行なう重合において、重合を途中で停止させることもできる。

前記溶媒としては、たとえば、炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、アルコール系溶媒、ニトリル系溶媒、エステル系溶媒、カーボネート系溶媒などを用いることができる。

炭化水素系溶媒としては、ベンゼン、トルエンなどをあげることができる。エーテル系溶媒としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどをあげることができる。ハロゲン化炭化水素系溶媒としては、塩化メチレン、クロロホルムなどをあげることができる。ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどをあげることができる。アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタ

ノール、 $\epsilon$ -ブタノールなどをあげることができる。ニトリル系溶媒としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどをあげることができる。エステル系溶媒としては、酢酸エチル、酢酸ブチルなどをあげることができる。カーボネート系溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどをあげることができる。

これらは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

溶媒を使用する場合、その使用量は、系全体の粘度と必要とする攪拌効率（すなわち、反応速度）の関係から適宜決定すればよい。また、塊状重合、各種の溶媒中で行なう重合において重合を途中で停止させる場合においても、反応を停止させる点での単量体の転化率は、系全体の粘度と必要とする攪拌効率（すなわち、反応速度）の関係から適宜決定すればよい。

前記重合は、室温～200℃の範囲、好ましくは50～150℃の範囲で行なうことができる。

前記重合により、ブロック共重合体を製造するには、単量体を逐次添加する方法、あらかじめ合成した重合体を高分子開始剤として次のブロックを重合する方法、別々に重合した重合体を反応により結合する方法などがあげられる。これらの方法はいずれによってもよく、目的に応じて使い分ければよい。製造工程の簡便性の点からは単量体の逐次添加による方法が好ましく、前のブロックの単量体が残存して次のブロックに共重合してしまうことを避けたい場合にはあらかじめ合成した重合体を高分子開始剤として次のブロックを重合する方法が好ましい。

以下に、単量体の逐次添加による場合、あらかじめ合成した重合体を高分子開始剤として次のブロックを重合する場合について詳細に説明するが、本発明のブロック共重合体の製造方法を限定するものではない。

単量体の逐次添加による場合、先に重合させるべく仕込んだ単量体の転化率が80～95%の時点で、つぎに重合させたい単量体を仕込むことが望ましい。転化率が95%をこえるまで（たとえば96～100%まで）重合を進行させた場合には、高分子鎖の成長反応が確率的におさえられる。また、高分子ラジカル同士が反応しやすくなるために、不均化、カップリング、連鎖移動などの副反応が



起こりやすくなる傾向がある。転化率が80%未満の時点（たとえば79%以下の時点）でつぎに重合させたい単量体を仕込んだ場合には、先に重合させるために仕込んだ単量体がつぎに重合させたい単量体と混合して共重合してしまうことが問題となる場合がある。

また、この場合、単量体の添加の順序として、まずアクリル系単量体を仕込んで重合させたのちにメタアクリル系単量体を仕込んで重合させる方法（x1）と、まずメタアクリル系単量体を仕込んで重合させたのちにアクリル系単量体を仕込んで重合させる方法（y1）とが考えられるが、まずアクリル系単量体を仕込んで重合させたのちにメタアクリル系単量体を仕込んで重合させる方法（x1）が、重合の制御の観点から好ましい。これは、アクリル系重合体ブロックの末端からメタクリル系重合体ブロックを成長させることが好ましいからである。

あらかじめ合成した重合体を高分子開始剤として次のブロックを重合する方法として、たとえば、1つ目のブロックの重合の所望の時点で、リビング状態で一旦温度を下げ、重合を止めて、1つ目のブロックの単量体を減圧留去などしたのち、2つ目のブロックの単量体を添加する方法があげられる。3つ目以降のブロックを重合させたい場合にも、2つ目のブロックの場合と同様に操作すればよい。この方法では、2つ目以降のブロックの重合時に、残存した前のブロックの単量体が共重合してしまうことを避けることができる。

また、この場合、ブロックの重合の順序として、まずアクリル系ブロックを重合させたのちにメタアクリル系ブロックを重合させる方法（x2）と、まずメタアクリル系ブロックを重合させたのちにアクリル系ブロックを重合させる方法（y2）とが考えられるが、まずアクリル系ブロックを重合させたのちにメタアクリル系ブロックを重合させる方法（x2）が重合の制御の観点から好ましい。これは、アクリル系重合体ブロックの末端からメタクリル系重合体ブロックを成長させることが好ましいからである。

ここで、アクリル系単量体、メタアクリル系単量体などの転化率の求め方について説明する。転化率を求めるのには、ガスクロマトグラフ（GC）法、重量法などが適用可能である。GC法は、重合系の反応液を反応開始前および反応途中

で随時サンプリングしてGC測定し、単量体と重合系内にあらかじめ添加された内部標準物質との存在比から、単量体の消費率を求める方法である。この方法の利点は、複数の単量体が系内に存在している場合でも、それぞれの転化率を独立して求めることができることである。重量法は、重合系の反応液をサンプリングして、その乾燥前の重量と乾燥後の重量から固形分濃度を求め、単量体の全体としての転化率を求める方法である。この方法の利点は、簡単に転化率を求めることができることである。これらの方法のうち、複数の単量体が系内に存在する場合、たとえば、メタアクリル系単量体の共重合成分としてアクリル系単量体が含まれている場合などには、GC法が好ましい。

<熱可塑性樹脂(a)とブロック共重合体(b)の配合>

本発明に使用される熱可塑性樹脂(a)とブロック共重合体(b)の配合量はとくに限定されないが、その組成比の範囲を例示すると、主に耐衝撃性の改質を目的とする場合は、熱可塑性樹脂(a)が99.5~30重量%、ブロック共重合体(b)が0.5~70重量%であることが好ましい。熱可塑性樹脂(a)が99.5~50重量%、ブロック共重合体(b)が0.5~50重量%であることがより好ましく、熱可塑性樹脂(a)が99.5~70重量%、ブロック共重合体(b)が0.5~30重量%であることが最も好ましい。ブロック共重合体(b)の配合量が0.5%重量未満では、耐衝撃性の改良効果が低くなる傾向があり、70重量%をこえると、熱可塑性樹脂(a)の特徴が出しにくい傾向がある。

また、主に加工性の改質を目的とする場合は、熱可塑性樹脂(a)が99.9~70重量%、ブロック共重合体(b)が0.1~30重量%であることが好ましい。熱可塑性樹脂(a)が99.5~50重量%、ブロック共重合体(b)が0.5~50重量%であることがより好ましく、熱可塑性樹脂(a)が99.5~70重量%、ブロック共重合体(b)が0.5~30重量%であることが最も好ましい。加工性の改質を目的とする場合は、前記の耐衝撃性の改質を目的とする場合に比べて、樹脂本来の特性をできるだけ損なわないようにするために、ブロック共重合体(b)の添加量を少なく抑える場合が多い。ブロック共重合体(b)

の配合量が0.1%重量未満では、加工性の改良効果が低くなる傾向があり、30重量%をこえると、熱可塑性樹脂(a)の本来の特性が出しにくい傾向がある。

また、樹脂とエラストマーの中間の弾性率を有するコンパウンド材料を得ることを目的とする場合には、熱可塑性樹脂(a)が90~10重量%、ブロック共重合体(b)が10~90重量%であることが好ましい。熱可塑性樹脂(a)が80~15重量%、ブロック共重合体(b)が20~85重量%であることがより好ましく、熱可塑性樹脂(a)が30~80重量%、ブロック共重合体(b)が70~20重量%であることが最も好ましい。ブロック共重合体(b)の配合量が10%重量未満では、組成物の弾性率が熱可塑性樹脂(a)と同程度であるために所望の物性の組成物が得られにくい傾向があり、90重量%をこえると、熱可塑性樹脂(a)の持つ物性上の特徴が出しにくい傾向がある。

ブロック共重合体(b)の熱可塑性樹脂(a)に対する分散径は、おおむね、熱可塑性樹脂(a)とブロック共重合体(b)の極性の関係、加工時の熱可塑性樹脂(a)とブロック共重合体(b)の粘度の関係、反応性官能基(C)の反応性、モル数、および存在場所から決まる。

分散径を小さくしたい場合の方法としては、とくに制限はないが、たとえば、官能基(C)の量を増やす方法、樹脂(a)に対する官能基(C)の反応性が大きい官能基を導入する方法、樹脂(a)とブロック共重合体(b)の極性の差を小さくする方法、加工温度でのブロック共重合体(b)の粘度を小さくする方法があげられる。逆に分散径を大きくしたい場合の方法も、とくに制限はないが、たとえば、官能基(C)の量を減らす方法、樹脂(a)に対する官能基(C)の反応性を抑える方法、樹脂(a)とブロック共重合体(b)の極性の差を大きくする方法、加工温度でのブロック共重合体(b)の粘度を大きくする方法があげられる。

#### <反応触媒>

本発明の組成物においては、反応性官能基(C)の種類と目的に応じて、官能基(C)と樹脂(a)との反応、または、官能基(C)同士の架橋反応を促進させる触媒が必要になるものがある。

反応性官能基（C）がエポキシ基である場合に、官能基（C）と樹脂（a）との反応を促進させる触媒としては、とくに制限はなく、一般に、カルボン酸基、水酸基、エステル基とエポキシ基との反応を促進する化合物の中から1種または2種以上の組み合わせで選択される。このような化合物としては、たとえば、第3級アミン、第4級アンモニウム塩などのアミン系化合物；フォスフォニウム塩、フォスフィンなどのリン系化合物；イミダゾール類があげられる。これらの中でも、耐熱安定性の点からリン系化合物がとくに好ましく、具体的には、テトラ $n$ -ブチルフォスフォニウムブロマイド、テトラ $n$ -ブチルフォスフォニウムクロライド、トリ $n$ -ブチルメチルフォスフォニウムアイオダイド、トリ $n$ -ブチルベンジルフォスフォニウムクロライド、トリ $n$ -ブチルアリルフォスフォニウムブロマイドなどのフォスフォニウム塩類；トリフェニルフォスフィンなどのフォスフィン類などがあげられる。

触媒の使用量は、本発明の樹脂組成物100重量部に対して0.001～2重量部、好ましくは0.005～1重量部の範囲である。前記範囲より少ない場合には、反応促進効果が得られず、多い場合には機械特性の低下を招く。

また、官能基（C）同士を架橋させる硬化剤、および、反応を促進させる硬化触媒としては、エポキシ樹脂において従来から用いられている硬化剤および硬化触媒を用いることができる。たとえば、ポリアミン、変性ポリアミン、酸無水物、ポリフェノール、ポリメルカプタン、イソシアネート、有機酸、3級アミン、イミダゾール、ルイス酸、ブレンステッド酸塩などをあげることができる。ポリアミン、変性ポリアミン、酸無水物、ポリフェノール、ポリメルカプタン、イソシアネートおよび有機酸は、それら自体がエポキシ基と反応して架橋するものである。3級アミン、イミダゾール、ルイス酸およびブレンステッド酸塩は、エポキシ基どうしの重合触媒となるものである。

反応性官能基（C）が加水分解性シリル基である場合に、反応を促進させる触媒としては、シラノール縮合触媒を用いることができる。シラノール縮合触媒としては、たとえば、4価のスズ化合物類、2価のスズ化合物類、チタン酸エステル類、有機アルミニウム化合物類、キレート化合物類、オクチル酸鉛、アミン系

化合物、アミン系化合物のカルボン酸などとの塩、アミン系化合物と有機錫化合物との反応物および混合物、低分子量ポリアミド樹脂、過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物、シランカップリング剤などをあげることができる。他の酸性触媒または塩基性触媒などの公知のシラノール縮合触媒などを用いることもできる。

反応性官能基（C）が水酸基である場合には、公知のエステル化触媒もしくはエステル交換触媒、例えば4価ないし2価のスズ化合物類、チタン酸エステル類などをあげることができる。

#### <配合剤>

本発明の組成物においては、目的とする物性に応じて、物性を改善するために各種の配合剤を添加することができる。たとえば、充填材を配合することによって補強効果とコストの低減を図ることができる。可塑剤または未加硫ゴムを配合することによって硬度と弾性率を低減させることができる。また、物性バランスを調整するために、複数の配合剤を配合することができる。

配合剤としては、とくに限定されないが、たとえば、ゴム、熱可塑性エラストマー、複合ゴム粒子、顔料、充填剤、安定剤、可塑剤、滑剤、難燃剤などを配合しうる。

ゴムとしては、アクリル系重合体ゴム、オレフィン系重合体ゴム、ジエン系重合体ゴム、天然ゴム、シリコーンゴムおよびフッ素ゴムからなる群より選ばれた少なくとも1種のゴムである。これらのゴムは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

アクリル系重合体ゴムとしては、アクリル酸エステルを主成分とする単量体を重合してなるゴム、または、従来既知のアクリルゴムをとくに限定なく、用いることができる。アクリルゴムとしては、アクリル酸エチルおよび／またはアクリル酸ブチルからなる単量体に、2-クロロエチルビニルエーテル、メチルビニルケトン、アクリル酸、アクリロニトリル、ブタジエンなどの他の単量体の1種または2種以上を少量共重合させてなるアクリルゴムなどが例示される。

オレフィン系重合体ゴムとしては、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム、

エチレンープロピレンージエンゴム、イソブチレン重合体ゴム、エチレンー酢酸ビニル共重合体ゴムが例示される。

ジエン系重合体ゴムとしては、イソpreneゴム、ブタジエンゴム、1, 2-ポリブタジエン、スチレンーブタジエンゴム、クロロpreneゴム、ニトリルゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴムが例示される。

それらのなかでも、組成物に耐油性が求められる場合には、アクリルゴム、クロロpreneゴムまたはニトリルゴムを選ぶことが好ましい。ゴムとしてアクリルゴムを用いることによって、耐油性が一層優れた組成物を得ることができる。

ゴムは、なんら架橋されないゴムまたは架橋したゴムであることができる。架橋したゴムは、熱可塑性組成物との熔融混合時に動的に架橋したゴムまたは熱可塑性組成物との混合前にあらかじめ架橋したゴムであることができる。

熱可塑性エラストマーとしては、たとえば、特開2000-154329に開示されたアクリルーメタアクリルブロック共重合体、特開2000-154330に開示されたイソブチレンーメタアクリルブロック共重合体、特開2000-154328に開示されたシリコーンーメタアクリルブロック共重合体、スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体(SBS)、スチレンーイソpreneースチレンブロック共重合体(SIS)、スチレンーエチレンブチレンースチレンブロック共重合体(SEBS)、スチレンーエチレンプロピレンースチレンブロック共重合体(SIPS) およびスチレンーイソブチレンースチレンブロック共重合体などのスチレン系ブロック共重合体、オレフィン系熱可塑性エラストマー(TPO、TPV)、塩化ビニル系熱可塑性エラストマー(TPVC)、アミド系熱可塑性エラストマー、エステル系熱可塑性エラストマー、ウレタン系熱可塑性エラストマーなどをあげることができる。

複合ゴム粒子としては、たとえば、メチルメタクリレートーブタジエンースチレン共重合体(MBS樹脂)、アクリル系グラフト共重合体、アクリルーシリコーン複合ゴム系グラフト共重合体、イソブチレン系グラフト共重合体、イソブチレンーアクリル複合ゴム系グラフト共重合体、イソブチレンーシリコーン複合ゴム系グラフト共重合体などをあげることができる。MBS樹脂としては、カネエー

スBシリーズ、カネエースMシリーズ（いずれも、鐘淵化学工業株式会社製）、アクリル系グラフト共重合体としては、カネエースFMシリーズ（鐘淵化学工業株式会社製）、アクリル-シリコーン複合ゴム系グラフト共重合体としては、メタブレンS-2001（三菱レイヨン株式会社製）などが、工業製品として入手可能である。また、ポリイソブチレン-アクリル複合ゴム系グラフト共重合体は特開平9-302169号公報に記載の方法で製造可能である。

顔料としては、たとえば、酸化チタン、硫化亜鉛、酸化亜鉛などをあげることができる。

充填剤としては、シリカ、タルク、マイカ、ガラス繊維、ガラスビーズ、中空ガラスビーズ、ガラスフレーク、中性粘土類、炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維、芳香族ポリエステル繊維、ビニロン繊維、炭化繊維、炭化珪素繊維、アルミナ繊維、チタン酸カリウム繊維、金属繊維、カーボン・ブラック、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、硫酸バリウム、アスベスト、およびウォラストナイトなどが例示される。これらは単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

前記充填剤を用いる場合には、限定されないが、本発明の樹脂組成物100重量部に対して、好ましくは1～100重量部、さらに好ましくは5～50重量部の割合がよい。前記範囲より多い場合には成形流動性等のバランスがわるくなり、少ない場合は添加効果が乏しくなる傾向がある。

安定剤としては、酸化防止剤として、たとえば、2,4-ビス(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2-チオ-ジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,2-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンなどのフェノール系化合物およびチオエーテル系化合物；テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレン

フォスフォナイト、トリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）フォスフォナイトなどのリン系化合物などがあげられる。

また、光安定剤として、コハク酸ジメチル－１－（２－ヒドロキシエチル）－４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ〔〔６－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）イミノ－１，３，５－トリアジン－２，４－ジイル〕〔（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）イミノ〕ヘキサメチレン〔（２，２，６，６－テトラメチルピペリジル）イミノ〕、２－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）２－ｎ－ブチルマロン酸ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）などのヒンダードアミン系化合物などがあげられる。

これらは単独、または２種以上を組み合わせ用いられる。安定剤を使用する場合の使用量は、限定されないが、本発明の樹脂組成物１００重量部に対して０．０１～２０重量部の範囲が好ましい。前記範囲より少ない場合には安定剤添加効果が充分でなく、多い場合には機械特性の低下を招く傾向がある。

可塑剤としては、たとえば、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイル、軽油、スピンドル油、マシン油、アマニ油、ゴマ油、ヒマシ油、ツバキ油、液状ポリブテン、液状ポリイソプレン、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルアジペート、トリクレジルホスフェートなどをあげることができる。

滑剤としては、たとえば、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、モンタン酸系ワックスなどをあげることができる。

難燃剤としては、テトラブロモビスフェノールＡ、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジブロモフェニル）プロパン、ヘキサブロモベンゼン、トリス（２，３－ジブロモプロピル）イソシアヌレート、２，２－ビス（４－ヒドロキシエトキシ－３，５－ジブロモフェニル）プロパン、デカブロモジフェニルオキサイド、臭素化ポリフォスフェート、塩素化ポリフォスフェート、塩素化パラフィンなどのハロゲン化難燃剤；リン酸アンモニウム、トリクレジルフォスフェート、トリエチルフォスフェート、トリスクロロエチルフォスフェート、トリス（β－クロ



ロエチル) フォスフェート、トリスジクロロプロピルフォスフェート、クレジルフェニルフォスフェート、キシレニルジフェニルフォスフェート、酸性リン酸エステル、含窒素リン化合物などのリン系難燃剤；赤リン、酸化錫、三酸化アンチモン、水酸化ジルコニウム、メタほう酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの無機系難燃剤；臭素化ポリスチレン、臭素化ポリ $\alpha$ -メチルスチレン、臭素化ポリカーボネート、臭素化ポリエポキシ樹脂、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリ $\alpha$ -メチルスチレン、塩素化ポリカーボネート、塩素化ポリエポキシ樹脂などの高分子難燃剤などが例示される。これらは単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

前記難燃剤を使用する場合の使用量は、限定されないが、本発明の樹脂組成物100重量部に対して、好ましくは1～50重量部、さらに好ましくは3～30重量部の割合がよい。前記範囲より少ない場合には難燃性の付与効果が得られず、多い場合には成形流動性の低下、機械特性の低下などを招く傾向がある。

#### <熱可塑性組成物の製造>

本発明の熱可塑性樹脂組成物を配合し製造する方法としては、バンバリーミキサー、ロールミル、二軸押出機などの公知の装置を用いて機械的に混合し、ペレット状に賦形する方法などの既存の方法を用いることができる。賦形されたペレットは、幅広い温度範囲で成形可能であり、成形には、通常の射出成形機、ブロー成形機、押出成形機、圧縮成形機などが用いられる。

#### <本発明の詳細な例示>

以下、本発明において、所望とされる物性に応じた設計を例示するが、発明の範囲はそれらに限定されない。

本発明に使用可能なブロック共重合体について、例をあげる。ここで、EA、BA、MEA、MMA、TSMA、DSMA、GMA、IBMA、2EHA、CHMA、MA、MAH、HEA、HEMAは、それぞれエチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メチルメタアクリレート、 $\gamma$ -（メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、 $\gamma$ -（メタクリロイルオキシプロピル）ジメトキシシラン、グリシジルメタアクリレート、イソボ

ルニルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、メタクリル酸、メタクリル酸無水物、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートを意味する。また、A-b-BはAを主成分とするブロックとBを主成分とするブロックのブロック共重合体を意味する。さらに、(A/B)は、AとBとがランダム共重合されていることを意味する。

メタクリル酸無水物には二つの重合可能な二重結合があるが、この例では、同一の重合体主鎖に、隣り合って重合しているものを示す。

エポキシ基を有するジブロック体としては、たとえば、(MMA/GMA)-b-BA、(MMA/GMA)-b-EA、(MMA/GMA)-b-(BA/EA/MEA)、(MMA/GMA)-b-2EHA、(IBMA/GMA)-b-BA、(IBMA/GMA)-b-EA、(IBMA/GMA)-b-(BA/EA/MEA)、(IBMA/GMA)-b-2EHAなどがあげられる。

シリル基を有するジブロック体としては、たとえば、(MMA/TSMA)-b-BA、(MMA/TSMA)-b-EA、(MMA/TSMA)-b-(BA/EA/MEA)、(MMA/TSMA)-b-2EHA、(MMA/DSMA)-b-BA、(MMA/DSMA)-b-EA、(MMA/DSMA)-b-(BA/EA/MEA)、(MMA/DSMA)-b-2EHA、(IBMA/TSMA)-b-BA、(IBMA/TSMA)-b-EA、(IBMA/TSMA)-b-(BA/EA/MEA)、(IBMA/TSMA)-b-2EHA、(IBMA/DSMA)-b-BA、(IBMA/DSMA)-b-EA、(IBMA/DSMA)-b-(BA/EA/MEA)、(IBMA/DSMA)-b-2EHAなどがあげられる。

エポキシ基を有するトリブロック体としては、たとえば、(MMA/GMA)-b-BA-b-(MMA/GMA)、(MMA/GMA)-b-EA-b-(MMA/GMA)、(MMA/GMA)-b-(BA/EA/MEA)-b-(MMA/GMA)、(MMA/GMA)-b-2EHA-b-(MMA/GMA)、(CHMA/GMA)-b-BA-b-(CHMA/GMA)、(CHMA/GMA)-b-EA-b-(CHMA/GMA)、(CHMA/GMA)-b-(BA/EA

/MEA) - b - (CHMA/GMA)、(CHMA/GMA) - b - 2EHA - b - (CHMA/GMA)、(IBMA/GMA) - b - BA - b - (IBMA/GMA)、(IBMA/GMA) - b - EA - b - (IBMA/GMA)、(IBMA/GMA) - b - (BA/EA/MEA) - b - (IBMA/GMA)、(IBMA/GMA) - b - 2EHA - b - (IBMA/GMA) などがあげられる。

シリル基を有するトリブロック体としては、たとえば、(MMA/TSMA) - b - BA - b - (MMA/TSMA)、(MMA/TSMA) - b - EA - b - (MMA/TSMA)、(MMA/TSMA) - b - (BA/EA/MEA) - b - (MMA/TSMA)、(MMA/TSMA) - b - 2EHA - b - (MMA/TSMA)、(MMA/DSMA) - b - BA - b - (MMA/DSMA)、(MMA/DSMA) - b - EA - b - (MMA/DSMA)、(MMA/DSMA) - b - (BA/EA/MEA) - b - (MMA/DSMA)、(MMA/DSMA) - b - 2EHA - b - (MMA/DSMA)、(CHMA/TSMA) - b - BA - b - (CHMA/TSMA)、(CHMA/TSMA) - b - EA - b - (CHMA/TSMA)、(CHMA/TSMA) - b - (BA/EA/MEA) - b - (CHMA/TSMA)、(CHMA/TSMA) - b - 2EHA - b - (CHMA/TSMA)、(CHMA/DSMA) - b - BA - b - (CHMA/DSMA)、(CHMA/DSMA) - b - EA - b - (CHMA/DSMA)、(CHMA/DSMA) - b - (BA/EA/MEA) - b - (CHMA/DSMA)、(CHMA/DSMA) - b - 2EHA - b - (CHMA/DSMA)、(IBMA/TSMA) - b - BA - b - (IBMA/TSMA)、(IBMA/TSMA) - b - EA - b - (IBMA/TSMA)、(IBMA/TSMA) - b - (BA/EA/MEA) - b - (IBMA/TSMA)、(IBMA/TSMA) - b - 2EHA - b - (IBMA/TSMA)、(IBMA/DSMA) - b - BA - b - (IBMA/DSMA)、(IBMA/DSMA) - b - EA - b - (IBMA/DSMA)、(IBMA/DSMA) - b - (BA/EA/MEA) - b - (IBMA/DSMA)、(IBMA/DSMA) - b - 2EHA - b - (IBMA/DSMA) などがあげられる。

メタクリル酸を有するジブロック体としては、たとえば、 $(\text{MMA}/\text{MA})-b-\text{BA}$ 、 $(\text{MMA}/\text{MA})-b-\text{EA}$ 、 $(\text{MMA}/\text{MA})-b-(\text{BA}/\text{EA}/\text{MEA})$ 、 $(\text{MMA}/\text{MA})-b-2\text{EHA}$ 、 $(\text{IBMA}/\text{MA})-b-\text{BA}$ 、 $(\text{IBMA}/\text{MA})-b-\text{EA}$ 、 $(\text{IBMA}/\text{MA})-b-(\text{BA}/\text{EA}/\text{MEA})$ 、 $(\text{IBMA}/\text{MA})-b-2\text{EHA}$ などがあげられる。

メタクリル酸を有するトリブロック体としては、たとえば、 $(\text{MMA}/\text{MA})-b-\text{BA}-b-(\text{MMA}/\text{MA})$ 、 $(\text{MMA}/\text{MA})-b-\text{EA}-b-(\text{MMA}/\text{MA})$ 、 $(\text{MMA}/\text{MA})-b-(\text{BA}/\text{EA}/\text{MEA})-b-(\text{MMA}/\text{MA})$ 、 $(\text{MMA}/\text{MA})-b-2\text{EHA}-b-(\text{MMA}/\text{MA})$ 、 $(\text{CHMA}/\text{MA})-b-\text{BA}-b-(\text{CHMA}/\text{MA})$ 、 $(\text{CHMA}/\text{MA})-b-\text{EA}-b-(\text{CHMA}/\text{MA})$ 、 $(\text{CHMA}/\text{MA})-b-(\text{BA}/\text{EA}/\text{MEA})-b-(\text{CHMA}/\text{MA})$ 、 $(\text{CHMA}/\text{MA})-b-2\text{EHA}-b-(\text{CHMA}/\text{MA})$ 、 $(\text{IBMA}/\text{MA})-b-\text{BA}-b-(\text{IBMA}/\text{MA})$ 、 $(\text{IBMA}/\text{MA})-b-\text{EA}-b-(\text{IBMA}/\text{MA})$ 、 $(\text{IBMA}/\text{MA})-b-(\text{BA}/\text{EA}/\text{MEA})-b-(\text{IBMA}/\text{MA})$ 、 $(\text{IBMA}/\text{MA})-b-2\text{EHA}-b-(\text{IBMA}/\text{MA})$ などがあげられる。

酸無水物基を有するジブロック体としては、たとえば、 $(\text{MMA}/\text{MAH})-b-\text{BA}$ 、 $(\text{MMA}/\text{MAH})-b-\text{EA}$ 、 $(\text{MMA}/\text{MAH})-b-(\text{BA}/\text{EA}/\text{MEA})$ 、 $(\text{MMA}/\text{MAH})-b-2\text{EHA}$ 、 $(\text{IBMA}/\text{MAH})-b-\text{BA}$ 、 $(\text{IBMA}/\text{MAH})-b-\text{EA}$ 、 $(\text{IBMA}/\text{MAH})-b-(\text{BA}/\text{EA}/\text{MEA})$ 、 $(\text{IBMA}/\text{MAH})-b-2\text{EHA}$ などがあげられる。

酸無水物基を有するトリブロック体としては、たとえば、 $(\text{MMA}/\text{MAH})-b-\text{BA}-b-(\text{MMA}/\text{MAH})$ 、 $(\text{MMA}/\text{MAH})-b-\text{EA}-b-(\text{MMA}/\text{MAH})$ 、 $(\text{MMA}/\text{MAH})-b-(\text{BA}/\text{EA}/\text{MEA})-b-(\text{MMA}/\text{MAH})$ 、 $(\text{MMA}/\text{MAH})-b-2\text{EHA}-b-(\text{MMA}/\text{MAH})$ 、 $(\text{CHMA}/\text{MAH})-b-\text{BA}-b-(\text{CHMA}/\text{MAH})$ 、 $(\text{CHMA}/\text{MAH})-b-\text{EA}-b-(\text{CHMA}/\text{MAH})$ 、 $(\text{CHMA}/\text{MAH})-b-(\text{BA}/\text{EA}/\text{MEA})-b-(\text{CHMA}/\text{MAH})$ 、 $(\text{CHMA}/\text{MAH})-b-2\text{EHA}-b-(\text{CHMA}/\text{MAH})$ などがあげられる。

b - (CHMA/MAH)、(IBMA/MAH) - b - BA - b - (IBMA/MAH)、(IBMA/MAH) - b - EA - b - (IBMA/MAH)、(IBMA/MAH) - b - (BA/EA/MEA) - b - (IBMA/MAH)、(IBMA/MAH) - b - 2EHA - b - (IBMA/MAH) などがあげられる。

水酸基を有するジブロック体としては、たとえば、(MMA/HEMA) - b - BA、(MMA/HEMA) - b - EA、(MMA/HEMA) - b - (BA/EA/MEA)、(MMA/HEMA) - b - 2EHA、(IBMA/HEMA) - b - BA、(IBMA/HEMA) - b - EA、(IBMA/HEMA) - b - (BA/EA/MEA)、(IBMA/HEMA) - b - 2EHA、MMA - b - (BA/HEA)、MMA - b - (EA/HEA)、MMA - b - (BA/EA/MEA/HEA)、MMA - b - (2EHA/HEA)、IBMA - b - (BA/HEA)、IBMA - b - (EA/HEA)、IBMA - b - (BA/EA/MEA/HEA)、IBMA - b - (2EHA/HEA) などがあげられる。

水酸基を有するトリブロック体としては、たとえば、(MMA/HEMA) - b - BA - b - (MMA/HEMA)、(MMA/HEMA) - b - EA - b - (MMA/HEMA)、(MMA/HEMA) - b - (BA/EA/MEA) - b - (MMA/HEMA)、(MMA/HEMA) - b - 2EHA - b - (MMA/HEMA)、(IBMA/HEMA) - b - BA - b - (IBMA/HEMA)、(IBMA/HEMA) - b - EA - b - (IBMA/HEMA)、(IBMA/HEMA) - b - (BA/EA/MEA) - b - (IBMA/HEMA)、(IBMA/HEMA) - b - 2EHA - b - (IBMA/HEMA)、MMA - b - (BA/HEA) - b - MMA、MMA - b - (EA/HEA) - b - MMA、MMA - b - (BA/EA/MEA/HEA) - b - MMA、MMA - b - (2EHA/HEA) - b - MMA、IBMA - b - (BA/HEA) - b - IBMA、IBMA - b - (EA/HEA) - b - IBMA、IBMA - b - (BA/EA/MEA/HEA) - b - IBMA、IBMA - b - (2EHA/HEA) - b - IBMA、などがあげられる。

さらに、以下の例をあげて詳細に説明する。

(1) ポリ塩化ビニル樹脂の耐衝撃性の改質を目的とする場合

ポリ塩化ビニル樹脂 100 重量部に対して、エポキシ基含有アクリル系ブロック共重合体を 5～15 重量部添加することが好ましい。エポキシ基含有アクリル系ブロック共重合体としては、 $(\text{MMA}/\text{GMA})-b-\text{BA}-b-(\text{MMA}/\text{GMA})$  が好ましく、その分子量は 50000～150000 であることが好ましく、BA と MMA の組成は 80/20～70/30 (重量%) であることが好ましく、エポキシ含有量は、GMA の全体に対する重量比で 0.1～5% であることが好ましい。

(2) ポリ塩化ビニル樹脂の加工性の改質を目的とする場合

ポリ塩化ビニル樹脂 100 重量部に対して、エポキシ基含有アクリル系ブロック共重合体を 0.5～1.5 重量部添加することが好ましい。エポキシ基含有アクリル系ブロック共重合体としては、 $(\text{MMA}/\text{GMA})-b-\text{BA}-b-(\text{MMA}/\text{GMA})$  が好ましく、その分子量は 50000～150000 であることが好ましく、BA と MMA の組成は 80/20～60/40 (重量%) であることが好ましく、エポキシ含有量は、GMA の全体に対する重量比で 0.1～5% であることが好ましい。

(3) ポリメチルメタクリレート樹脂の透明性を維持しつつ、耐衝撃性の改質を目的とする場合

ポリメチルメタクリレート樹脂 100 重量部に対して、エポキシ基含有アクリル系ブロック共重合体を 5～40 重量部添加することが好ましい。エポキシ基含有アクリル系ブロック共重合体としては、 $(\text{MMA}/\text{GMA})-b-\text{BA}-b-(\text{MMA}/\text{GMA})$  が好ましく、その分子量は 50000～150000 であることが好ましく、BA と MMA の組成は 80/20～40/60 (重量%) であることが好ましく、エポキシ含有量は、GMA の全体に対する重量比で 0.1～5% であることが好ましい。

(4) ポリカーボネート樹脂の耐衝撃性の改質を目的とする場合

ポリカーボネート樹脂 100 重量部に対して、エポキシ基含有アクリル系ブロック共重合体を 5～20 重量部添加することが好ましい。エポキシ基含有アクリル

ル系ブロック共重合体としては、 $(\text{MMA}/\text{GMA})-b-\text{BA}-b-(\text{MMA}/\text{GMA})$  が好ましく、その分子量は  $50000 \sim 150000$  であることが好ましく、BAとMMAの組成は  $80/20 \sim 60/40$  (重量%) であることが好ましく、エポキシ含有量は、GMAの全体に対する重量比で  $0.1 \sim 10\%$  であることが好ましい。

(5) ポリブチレンテレフタレート樹脂の流動性と耐衝撃性のバランスの改質を目的とする場合

ポリブチレンテレフタレート樹脂 100 重量部に対して、エポキシ基含有アクリル系ブロック共重合体を  $5 \sim 20$  重量部添加することが好ましい。エポキシ基含有アクリル系ブロック共重合体としては、 $(\text{MMA}/\text{GMA})-b-\text{BA}-b-(\text{MMA}/\text{GMA})$  が好ましく、その分子量は  $50000 \sim 150000$  であることが好ましく、BAとMMAの組成は  $80/20 \sim 60/40$  (重量%) であることが好ましく、エポキシ含有量は、GMAの全体に対する重量比で  $0.1 \sim 10\%$  であることが好ましい。

(6) ポリエチレンテレフタレート樹脂の耐衝撃性の改質を目的とする場合

ポリエチレンテレフタレート樹脂 100 重量部に対して、エポキシ基含有アクリル系ブロック共重合体を  $5 \sim 20$  重量部添加することが好ましい。エポキシ基含有アクリル系ブロック共重合体としては、 $(\text{MMA}/\text{GMA})-b-\text{BA}-b-(\text{MMA}/\text{GMA})$  が好ましく、その分子量は  $50000 \sim 150000$  であることが好ましく、BAとMMAの組成は  $80/20 \sim 60/40$  (重量%) であることが好ましく、エポキシ含有量は、GMAの全体に対する重量比で  $0.1 \sim 10\%$  であることが好ましい。

(7) PET-G樹脂 (エチレンテレフタレート/シクロヘキサンジメチレンテレフタレート重合体) の透明性を維持しつつ耐衝撃性の改質を目的とする場合

PET-G樹脂 100 重量部に対して、エポキシ基含有アクリル系ブロック共重合体を  $5 \sim 20$  重量部添加することが好ましい。エポキシ基含有アクリル系ブロック共重合体としては、 $(\text{MMA}/\text{GMA})-b-\text{BA}-b-(\text{MMA}/\text{GMA})$  が好ましく、その分子量は  $50000 \sim 150000$  であることが好ましく、B

AとMMAの組成は80/20～60/40（重量％）であることが好ましく、エポキシ含有量は、GMAの全体に対する重量比で1～20％であることが好ましい。

（８）ポリアミド樹脂の耐衝撃性の改質を目的とする場合

ポリアミド樹脂100重量部に対して、エポキシ基、カルボキシル基、酸無水物基を含有するアクリル系ブロック共重合体を5～20重量部添加することが好ましい。エポキシ基反応性官能基含有アクリル系ブロック共重合体としては、(MMA/GMA) - b - BA - b - (MMA/GMA)、(MMA/MAH) - b - BA - b - (MMA/MAH)、(MMA/MA) - b - BA - b - (MMA/MA)が好ましく、その分子量は50000～150000であることが好ましく、BAとMMAの組成は80/20～60/40（重量％）であることが好ましく、エポキシ含有量は、GMAの全体に対する重量比で1～20％であることが好ましい。官能基含有量は、一分子あたりの官能基数が1以上であることが好ましい。

（９）ポリエステル樹脂の熔融粘度の向上を目的とする場合

ポリエステル樹脂100重量部に対して、反応性官能基としてエポキシ基、カルボキシル基、酸無水物基を含有するアクリル系ブロック共重合体を1～30重量部添加することが好ましい。反応性官能基含有アクリル系ブロック共重合体としては、(MMA/GMA) - b - BA - b - (MMA/GMA)、(MMA/MAH) - b - BA - b - (MMA/MAH)、(MMA/MA) - b - BA - b - (MMA/MA)が好ましく、その分子量は50000～150000であることが好ましく、BAとMMAの組成は90/10～10/90（重量％）であることが好ましく、官能基含有量は、一分子あたりの官能基数が2以上であることが好ましい。この配合は、たとえばリサイクルされたポリエチレンテレフタレート樹脂の熔融粘度の向上によって成型を容易にするために適用可能である。

実施例

つぎに、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。



なお、実施例におけるEA、BA、MEA、MMA、TSMA、DSMA、GMA、SMA、IBMA、2EHA、HEA、TBMA、MAは、前述のごとく、それぞれエチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メチルメタアクリレート、 $\gamma$ -（メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、 $\gamma$ -（メタクリロイルオキシプロピル）ジメトキシメチルシラン、グリシジルメタアクリレート、ステアシルメタアクリレート、イソボルニルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ターシャリーブチルアクリレート、メタクリル酸を意味する。

#### <試験方法>

##### （分子量）

ブロック共重合体の分子量は、GPC分析装置（システム：Waters社製のGPCシステム、カラム：昭和電工（株）製のShodex K-804（ポリスチレンゲル））で測定した。クロロホルムを移動相とし、ポリスチレン換算の分子量を求めた。

##### （ブロック化率）

ブロック共重合体を、エタノールを用いて、可溶分と不溶分に分離し、可溶分をホモポリアクリル酸エステルとして除いた。つぎに、クロロホルム／エタノール＝15／85（重量％）混合溶媒を用いて、可溶分と不溶分とに分離し、不溶分をホモポリメタアクリル酸エステル（ホモポリメタアクリル酸メチルなど）として除いた。残った可溶分をブロック共重合体として、その重量分率をブロック化率とした。

##### （組成）

<sup>1</sup>H-NMRにより、ブロック共重合体中のポリアクリル酸エステルとポリメタアクリル酸エステルの重量分率を確認した。また、その手法が適用できない場合は、仕込んだ単量体の重量とガスクロマトグラフによる単量体の消費率から求める手法を適用した。

#### <ブロック共重合体の製造>

## 製造例 1 (MMA-BA-MMA型ブロック共重合体の合成)

50 L 反応機に臭化第一銅 112.56 g を仕込み、反応機内を窒素置換した。アセトニトリル 627.44 g およびアクリル酸ブチル 1072.8 g を予め混合しておいた溶液を、反応機内を減圧にした状態で仕込み、65℃に昇温して30分間攪拌した。その後、2,5-ジブromoアジピン酸ジエチル 56.50 g をアクリル酸ブチル 6973.2 g および酢酸ブチル 158.76 g に溶解させた溶液、並びにアセトニトリル 784.30 g を仕込み、85℃に昇温しつつさらに30分間攪拌を行った。ペンタメチルジエチレントリアミン 16 ml を加えて、第一ブロックとなるアクリル酸ブチルの重合を開始した。

転化率が95%に到達したところで、トルエン 14228.8 g、塩化第一銅 77.68 g、メタクリル酸メチル 5182.5 g を仕込み、ペンタメチルジエチレントリアミン 16 ml を加えて、第二ブロックとなるメタクリル酸メチルの重合を開始した。転化率が56%に到達したところで、トルエン 8660 g を加えて反応溶液を希釈すると共に反応機を冷却して重合を停止させた。

得られたブロック共重合体のGPC分析を行ったところ、数平均分子量  $M_n$  107000 が、分子量分布  $M_w/M_n$  が 1.46 であった。また、NMR による組成分析を行ったところ、MMA/BA = 29/71 (wt%) であった。

得られたブロック共重合体溶液に対しトルエンを加えて重合体濃度を 14.6 wt% とし、及び p-トルエンスルホン酸を 32 g 加え、反応機内を窒素置換し、室温で3時間攪拌した。反応液をサンプリングし、溶液が無色透明になっていることを確認して反応を停止させた。その後溶液を払い出し、分離板型遠心沈降機を用いて固形分を除去した。

このブロック共重合体溶液 50 L に対し、キョーワード 500 SH 150 g を加え、反応機内を窒素置換し、室温で3時間攪拌した。反応液をサンプリングし、溶液が中性になっていることを確認して反応を停止させた。その後溶液を払い出し、固液分離を行って吸着剤を除去した。

上記重合体溶液をベントロ付き横形蒸発機に供給し溶媒及び未反応モノマーの蒸発を行うことで、重合体を単離した。蒸発機の胴部ジャケット及びスクリー

は熱媒で200℃に温度調節し、蒸発機内部は真空ポンプにより約0.01MPa以下の減圧状態を保持した。得られた樹脂を水中カット方式のペレタイザーでペレット化した。押出し機は単軸、スクリー径5.0mm、温度160℃、樹脂供給速度12kg/時とした。ダイス部分は孔径2.4mm×2穴、4枚刃のカッターを使用した。循環冷却水中にステアシル酸アミドを0.3重量%添加し、循環冷却水は流量260L/分、熱交換器出口での設定温度34℃として処理を行った。この装置により直径3mm程度の球状ペレット(M-1)が得られた。

製造例2 (MMA-co-GMA)-b-BA-b-(MMA-co-GMA)型ブロック共重合体(エポキシ基含有MMA-BA-MMA型ブロック共重合体、ともいう)の合成

500ミリリットルのセパラブルフラスコの重合容器内を窒素置換したのち、臭化銅(臭化第一銅、以下同様)1.32g(9.2ミリモル)を計り取り、アセトニトリル(モレキュラーシーブスで乾燥後、窒素バブリングしたもの)20ミリリットルを加えた。70℃で5分間加熱攪拌したのち、室温に冷却し、開始剤2,5-ジブロモアジピン酸ジエチル0.63g(1.7ミリモル)、BA 89.4g(100ミリリットル)を加えた。80℃で加熱攪拌し、配位子ペンタメチルジエチレントリアミン(以下、トリアミンと略す)0.19ミリリットル(0.9ミリモル)を加えて系内に触媒を成形させ、重合を開始させた。重合開始から一定時間、たとえば30分ごとに、重合溶液約0.2ミリリットルを抜き取りサンプリングし、サンプリング液のガスクロマトグラム分析によりBAの転化率を求めた。求めた転化率の増大する速度が所望の速度より遅い場合には、トリアミンを随時追加することで系内に触媒を生成させ、重合速度を制御した。

BAの転化率が88%の時点(5時間後)で、MMA 69.8g(74.6ミリリットル)、GMA 5.0g(4.8ミリリットル)、塩化銅(塩化第一銅、以下同様)1.82g(18.5ミリモル)、トリアミン0.19ミリリットル(0.9ミリモル)およびトルエン(モレキュラーシーブスで乾燥後、窒素バブリングしたもの)82.9ミリリットルのすべてを同時に加えた。

添加直後のサンプルのGPC分析を行なったところ、数平均分子量 $M_n$ が55600、分子量分布 $M_w/M_n$ が1.13であった。

同様にして、MMAの転化率を求めた。

BAの転化率が90%、MMAの転化率が37%、GMAの転化率が47%の時点(0.5時間後)で、トルエン500ミリリットルを加え、水浴で反応器を冷却して反応を終了させた。

反応溶液を活性アルミナで濾過することにより銅錯体を除去した。得られた濾液から溶媒を減圧下で留去し、得られた重合体を60℃で24時間真空乾燥させることにより、目的のブロック共重合体(M-2)を得た。

得られたブロック共重合体のGPC分析を行なったところ、数平均分子量 $M_n$ が86300、分子量分布 $M_w/M_n$ が1.43であった。また、NMRによる組成分析を行なったところ、BA/MMA/GMA=72/26/2(重量%)であった。ブロック化率は74重量%であり、ホモPMMAは検出されなかった。

製造例1と同様の方法で、数平均分子量 $M_n$ が100800、分子量分布 $M_w/M_n$ 1.46、組成BA/MMA/GMA=73/26/1(wt%)であるエポキシ基含有MMA-BA-MMA型ブロック共重合体(M-2')を合成した。

製造例3 MMA-b-(BA-co-EA-co-MEA)-b-MMA型ブロック共重合体(以下、M3AMと略称する)の合成

50L反応機に臭化第一銅123.10gを仕込み、反応機内を窒素置換した。アセトニトリル627.44gおよびアクリル酸ブチル1072.8gを予め混合しておいた溶液を、反応機内を減圧にした状態で仕込み、65℃に昇温して30分間攪拌した。その後、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル61.79gをアクリル酸ブチル2160.7g、アクリル酸エチル3175.3g、アクリル酸2-メトキシエチル1970.0gおよび酢酸ブチル158.76gに溶解させた溶液、並びにアセトニトリル784.30gを仕込み、85℃に昇温しつつさらに30分間攪拌を行った。

ペンタメチルジエチレントリアミン 18 ml を加えて、第一ブロックとなるアクリル酸ブチル／アクリル酸エチル／アクリル酸 2-メトキシエチルの共重合を開始した。

転化率が 96% に到達したところで、トルエン 14948 g、塩化第一銅 84.95 g、メタクリル酸メチル 5385.5 g を仕込み、ペンタメチルジエチレントリアミン 18 ml を加えて、第二ブロックとなるメタクリル酸メチルの重合を開始した。転化率が 58% に到達したところで、トルエン 8660 g を加えて反応溶液を希釈すると共に反応機を冷却して重合を停止させた。得られたブロック共重合体の GPC 分析を行ったところ、数平均分子量  $M_n$  が 111800、分子量分布  $M_w/M_n$  が 1.48 であった。また、NMR による組成分析を行ったところ、 $MMA/BA/EA/MEA = 28/28/27/17$  (重量%) であった。得られたブロック共重合体溶液に対しトルエンを加えて重合体濃度を 14.6 wt% とし、及び p-トルエンスルホン酸を 196 g 加え、反応機内を窒素置換し、室温で 3 時間攪拌した。反応液をサンプリングし、溶液が無色透明になっていることを確認して反応を停止させた。その後溶液を払い出し、固液分離を行って固形分を除去した。このブロック共重合体溶液 50 L に対し、キョーワード 500 SH 150 g を加え、反応機内を窒素置換し、室温で 3 時間攪拌した。反応液をサンプリングし、溶液が中性になっていることを確認して反応を停止させた。その後溶液を払い出し、固液分離を行って吸着剤を除去した。

このようにして目的とするブロック共重合体 (M-3) を得た。

製造例 4 MMA-b-(BA-co-HEA)-b-MMA 型ブロック共重合体 (以下 MHBAM と略称する) の合成

MHBAM を得るために以下の操作を行った。

51 のセパラブルフラスコの重合容器内を窒素置換した後、臭化銅 11.6 g (80.7 ミリモル) を量り取り、アセトニトリル (窒素バブリングしたもの) 180 mL を加えた。30 分間 70℃ で加熱攪拌したのち、開始剤 2,5-ジブromo

アジピン酸ジエチル 5.8 g (16.1 ミリモル)、BA 832.5 ml (5.8 モル) および HEA 67.5 ml (0.65 モル) を加えた。85℃で加熱攪拌し、配位子ジエチレントリアミン 1.68 ml (8.1 ミリモル) を加えて重合を開始した。重合開始から一定時間ごとに、重合溶液からサンプリング用として重合溶液約 0.2 mL を抜き取り、サンプリング溶液のガスクロマトグラム分析により BA、HEA の転化率を決定した。トリアミンを随時加えることで重合速度を制御した。BA の転化率が 94%、HEA の添加率 97% の時点で、MMA 558.8 ml (5.2 モル)、塩化銅 8.0 g (80.7 ミリモル)、ジエチレントリアミン 1.68 ml (8.1 ミリモル) およびトルエン (窒素バブリングしたもの) 1105 ml を加え、MMA の転化率が 6.3%、BA の転化率が 97% の時点で、トルエン 1300 ml を加え、水浴で反応器を冷却して反応を終了させた。

反応溶液をトルエン 5 l で希釈し、p-トルエンスルホン酸一水和物 18.4 g を加えて室温で 3 時間攪拌した。析出した不溶部を桐山漏斗で濾過して除いた後、ポリマー溶液に吸着剤キョーワード 500 SH を 12.0 g 加えて室温で更に 3 時間攪拌した。桐山漏斗で吸着剤を濾過し、無色透明のポリマー溶液を得た。この溶液を乾燥させて溶剤および残存モノマーを除き、目的のブロック共重合体 (M-4) を得た。

得られたブロック共重合体の GPC 分析を行なったところ、数平均分子量  $M_n$  が 118400、分子量分布  $M_w/M_n$  が 1.69 であった。ガスクロマトグラム分析の転化率から測定した組成比は、BA/HEA/MMA = 65/7/28 (重量%) であった。

製造例 5 (MMA-co-TBMA)-b-BA-b-(MMA-co-TBMA) 型ブロック共重合体の合成および官能基変換反応

5 l のセパラブルフラスコの重合容器内を窒素置換した後、臭化銅 11.6 g (80.7 ミリモル) を量り取り、アセトニトリル (窒素バブリングしたもの) 180 mL を加えた。30 分間 70℃で加熱攪拌したのち、開始剤 2,5-ジブromo

アジピン酸ジエチル 5.65 g (15.7 ミリモル)、BA 900 ml (6.28 モル) を加えた。85℃で加熱攪拌し、配位子ジエチレントリアミン 1.64 ml (7.9 ミリモル) を加えて重合を開始した。重合開始から一定時間ごとに、重合溶液からサンプリング用として重合溶液約 0.2 mL を抜き取り、サンプリング溶液のガスクロマトグラム分析により BA の転化率を決定した。トリアミンを随時加えることで重合速度を制御した。BA の転化率が 95% の時点で TBMA 234 ml (1.44 モル)、MMA 154 ml (1.44 モル) を添加した。同様にして、TBMA、MMA の転化率を決定した。TBMA の転化率が 89%、MMA の転化率が 84% の時点で、トルエン 1300 ml を加え、水浴で反応器を冷却して反応を終了させた。反応溶液をトルエン 5.0 L で希釈し、p-トルエンスルホン酸一水和物 26.9 g を加えて室温で 3 時間攪拌した。析出した不溶部を桐山漏斗で濾過して除いた後、ポリマー溶液に吸着剤キョーワード 500 SH (協和化学製) を 12.0 g 加えて室温で更に 3 時間攪拌した。桐山漏斗で吸着剤を濾過し、無色透明のポリマー溶液を得た。この溶液を乾燥させて溶剤および残存モノマーを除き、目的のブロック共重合体 (M-5) を得た。

得られたブロック共重合体の GPC 分析を行なったところ、数平均分子量  $M_n$  が 113600、分子量分布  $M_w/M_n$  が 1.44 であった。ガスクロマトグラム分析の転化率から測定した組成比は、BA/MMA/TBMA = 72/11/17 (重量%) であった。

得られたブロック共重合体 (M-5) 100 g をトルエン 1.0 L に溶解し、p-トルエンスルホン酸一水和物 3.0 g を加えて、120℃の油浴で 3 時間加熱攪拌し、t-ブチルエステルをカルボキシル基に変換した。メタノールで希釈し、キョーワード 500 SH を 2.0 g 加えて攪拌したのち、これを濾過して除き、80℃で真空乾燥させて目的のカルボキシル基含有ブロック共重合体 (M-6) を得た。

t-ブチルエステル部位のカルボキシル基への変換は、IR (赤外線吸収スペクトル) および  $^{13}\text{C}$ -NMR (核磁気共鳴スペクトル) により確認できた。すなわち、IR では、変換後には 3400~3000  $\text{cm}^{-1}$  あたりにカルボキシル

基に由来するブロードな吸収スペクトルが見られるようになることから確認できた。 $^{13}\text{C}$ -NMRでは、変換後には $t$ -ブチル基のメチン炭素由来の82 ppmのシグナルと、メチル炭素由来の28 ppmのシグナルが消失することから確認できた。

製造例5と同様の方法で、数平均分子量 $M_n$ が122900、分子量分布 $M_w/M_n$ が1.46、組成がTBMA/MMA/BA=8.3/21.6/70.1(重量%)である、(MMA-co-TBMA)-b-BA-b-(MMA-co-TBMA)ブロック共重合体(M-5')を合成した。

製造例6 酸無水物基をハードセグメントに有するブロック共重合体の製造  
製造例5にしたがって製造した(MMA-co-TBMA)-b-BA-b-(MMA-co-TBMA)ブロック共重合体を、設定温度240℃、回転数100回/分で20分間ブラストミルで混練し、目的の酸無水物型ブロック共重合体(M-7)を得た。 $t$ -ブチルエステル部位の無水カルボン酸への変換は、IR(赤外線吸収スペクトル)および $^{13}\text{C}$ -NMR(核磁気共鳴スペクトル)により確認できた。すなわち、IRでは、変換後には1800  $\text{cm}^{-1}$ あたりに酸無水物に由来する吸収スペクトルが見られるようになることから確認できた。 $^{13}\text{C}$ -NMRでは変換後には $t$ -ブチル基のメチン炭素由来の82 ppmのシグナルと、メチル炭素由来の28 ppmシグナルが消失することから確認できた。

#### <熱可塑性樹脂組成物の製造>

##### (3) 実施例1~31、比較例1~15

(硬度) JIS K6253にしたがい、23℃における硬度(JIS AもしくはJIS D)を測定した。

(引張破断強度および引張破断伸び) JIS K6251に従い、23℃における引張伸びを測定した。伸びはチャック間とし、その間隔は20mm、引っ張り速度は200もしくは500mm/分とした。

(耐油性) 70℃耐油性は、JIS C232にしたがい、サンプル片を70℃



のトランスオイルB中に4時間浸し、試験前後の重量変化率を測定した。また、150℃耐油性は、ASTM D638にしたがい、サンプル片を150℃のIRM903オイル中に70時間浸し、試験前後の重量変化率を測定した。

(ピカット軟化点) JIS K7206にしたがい、2cm角に切り出したサンプル片を、あらかじめ50℃に保持したシリコンオイル中に浸し、1kgのおもりを使用して測定した。昇温速度は50℃/時とした。

(高架式フロー) 樹脂1.25gを、1mm x 10mmのダイスを用い、60kgfの荷重を加え、80℃から6℃/minで昇温し、流れ出し温度、流れ終わり温度を測定した。

(透過型電子顕微鏡観察) 成型体の観察したい部位からマイクロームで切り出した超薄切片を、RuO<sub>4</sub>などの酸化剤を用いて染色し、透過型電子顕微鏡を用いて観察した。

#### 実施例1

結晶性熱可塑性樹脂としてポリブチレンテレフタレート樹脂(ジュラネックス2002、ポリプラスチックス株式会社製)(以下、PBT樹脂ともいう)と、ブロック共重合体としてMMA-B A-MMA型ブロック共重合体である(M-1)をその合計が100重量部となるように配合し、さらに安定剤としてトパノールCA-SF(リプレトパノール株式会社製)0.3重量部、PEP-36(旭電化工業株式会社製)0.3重量部を加えた混合物を、設定温度240℃、回転数50回/分で5分間プラストミルで混練し、塊状のサンプルを得た。得られたサンプルを、設定温度240℃で熱プレス成形し、厚さ2mmの物性評価用の成形体を得た。

得られた成形体の物性を、それぞれ所定の形状に打ち抜き、あるいは切り出し、上記の方法にしたがって測定した。

#### 実施例2

実施例1において、ブロック共重合体としてMMA-(EA/BA/MEA)

—MMA型ブロック共重合体である（M-3）を使用したほかは、実施例1と同様にして成形体を作製し、評価した。

#### 比較例 1

実施例1において、ブロック共重合体を添加しなかったほかは、実施例1と同様にして成形体を作製し、評価した。ただし、成形体が硬すぎたため、引っ張り試験のためのダンベルを打ち抜くことは出来なかった。

#### 実施例 3

結晶性熱可塑性樹脂として、ナイロン6樹脂（ウベナイロン1013B、宇部興産株式会社製）（以下、PA樹脂ともいう）を使用し、さらに、安定剤としてAO-80（旭電化工業株式会社製）0.2重量部、TPS（住友化学工業株式会社製）0.5重量部を使用したほかは、実施例1と同様にして成形体を作製し、評価した。

#### 実施例 4

実施例3において、ブロック共重合体としてMMA-（EA/BA/MEA）—MMA型ブロック共重合体である（M-3）を使用したほかは、実施例3と同様にして成形体を作製し、評価した。

#### 実施例 5

実施例4において、組成物にさらにカーボンブラック（カーボンブラック35、三菱化学工業株式会社製）0.5重量部を添加したほかは、実施例4と同様にして成形体を作製し、評価した。

#### 比較例 2

実施例3において、ブロック共重合体を添加しなかったほかは、実施例3と同様にして成形体を作製し、評価した。ただし、成形体が硬すぎたため、引っ張り

試験のためのダンベルを打ち抜くことは出来なかった。

#### 比較例 3

エステル系エラストマーである、ペルブレン P 4 6 D 0 1（東洋紡績株式会社製）を、設定温度 2 2 0℃、回転数 5 0 回／分で 5 分間プラストミルで混練し、塊状のサンプルを得た。得られたサンプルを、設定温度 2 2 0℃で熱プレス成形したほかは、実施例 1 と同様にして成形体を作製し、評価した。

#### 比較例 4

アミド系エラストマーである、ダイアミド E 4 7 - S 1（ダイセルヒュルス製）を使用したほかは、比較例 3 と同様にして成形体を作製し、評価した。

#### 比較例 5

ウレタン系エラストマーである、エラストラン C 9 0 A 1 0（BASF ポリウレタン製）を、設定温度 2 1 0℃、回転数 5 0 回／分で 5 分間プラストミルで混練し、塊状のサンプルを得た。得られたサンプルを、設定温度 2 1 0℃で熱プレス成形したほかは、実施例 1 と同様にして成形体を作製し、評価した。

評価結果を、表 1 に示す。

表 1

	配合内容				ビカット	耐油性			硬度		引っ張り物性	
	樹脂	部	ブロック体	部	1kg	70℃ 4hr	150℃ 72hr	形状	JISD		破断強度	破断伸び
					1mm/2mm	膨潤度			直後	15sec		
実施例1	PBT	33	MBAM	67	貫通	5.2%	34.2%	溶解	23	15	4.5	151
	PBT	40	MBAM	60	貫通	4.7%	-18.1%	一部溶解	35	21	5.0	76
	PBT	50	MBAM	50	102	3.0%	-1.6%	一部溶解	50	39	9.6	31
	PBT	67	MBAM	33	208	0.2%	1.2%	原型有り	63	55	20.6	15
実施例2	PBT	33	M3AM	67	貫通	0.7%	5.2%	変形	41	25	3.5	81
	PBT	40	M3AM	60	212	0.6%	5.0%	一部変形	56	44	8.0	23
	PBT	50	M3AM	50	210	0.6%	4.3%	一部変形	57	47	8.7	14
	PBT	67	M3AM	33	207	0.2%	1.8%	原型有り	57-71	45-65	18.8	6
比較例1	PBT	100	—		211	0.0%	0.5%	原型有り	83	81	—	
実施例3	PA	40	MBAM	60	77	3.0%	-0.6%	一部溶解	46	31	8.9	75
	PA	50	MBAM	50	185	1.7%	-2.6%	一部溶解	55	41	11.6	64
実施例4	PA	40	M3AM	60	201	0.6%	3.0%	原型有り	56	42	8.7	90
	PA	50	M3AM	50	202	0.2%	3.5%	原型有り	66	57	12.8	51
実施例5	PA	40	M3AM	60	200	0.4%	4.3%	原型有り	58	46	11.6	84
	PA	50	M3AM	50	199	0.2%	4.6%	原型有り	65	54	12.9	52
比較例2	PA	100	—		214	0.0%	0.1%	原型有り	84	81	—	
比較例3	TPEE	100	—		165	4.1%	7.8%	原型有り	46	42	34.9	721
比較例4	TPAE	100	—		136	1.9%	7.9%	黒変	52	45	30.4	618
比較例5	TPU	100	—		138	0.3%	2.4%	原型有り	49	43	50.7	836

実施例 1、2、3、4 および比較例 1、2 の結果から、本発明の組成物は、結晶性樹脂単独に比較して、耐熱性を良好に残したまま、硬度を下げてエラストマーらしい性質を示し、良好な耐油性を示すことが分かる。また、比較例 3、4、5 から、エンブラ系エラストマーよりも耐熱性に優れていることがわかる。

また、実施例 1 から、耐熱性および耐油性の観点から、PBT と MBAM の合計を 100 重量部として、PBT が 40 重量部より多いことが好ましく、50 重量部以上であることがより好ましい。

実施例 2 から、耐熱性および耐油性の観点から、PBT と M3AM の合計を 100 重量部として、PBT が 33 重量部より多いことが好ましく、40 重量部以上であることがより好ましい。

実施例 3 から、耐熱性および耐油性の観点から、PA と MBAM の合計を 100 重量部として、PA が 40 重量部以上であることが好ましく、50 重量部以上であることがより好ましい。

実施例 4、5 から、耐熱性および耐油性の観点から、PA と M3AM の合計を

100重量部として、PAが40重量部以上であることが好ましい。また、カーボンブラックを配合しても、物性は良好であることが分かる。

#### 実施例 6

熱可塑性樹脂として、ポリブチレンテレフタレート樹脂（ジュラネックス2002、ポリプラスチックス株式会社製）50重量部に対し、MMA-B A-MM A型ブロック共重合体（M-1）を50重量部配合し、ベント付二軸押出機（32mm、L/D=25.5）を用い、設定温度240℃で押出混練し、円状ダイによる押出し成型によりストランドを得た。このストランドの外観評価、引張試験を行った。

#### 実施例 7

実施例6において、樹脂として、ナイロン6樹脂（ウベナイロン1013B、宇部興産株式会社製）を使用したほかは、実施例6と同様にして成形体を作製し、評価した。

評価結果を、表2に示す。

表2 ストランド引張り試験(200mm/min)

実験番号	配合内容				引張り物性(流動方向)				
	樹脂 1	g	樹脂 2	g	破断箇所	破断強度	破断伸び	標線間	弾性率
						MPa	%		MPa
実施例6	PBT	50	MBAM	50	標線外4	4.4	70	69	3.4
実施例7	PA	50	MBAM	50	標線外4	5.5	52	46	5.7

これらのストランドをSUS316の金属面に手で押し付け、離れたところ、金属面に付着する成分は確認できなかった。

これらの内部の分散状態を、透過型電子顕微鏡により行ったところ、1マイクロメートル程度の樹脂がブロック体の海の中に浮かんだ海島構造であることがわかった。

このように、組成物100部のうちゴム成分が35部程度でありながら、しな

やかさ、清潔感、表面性のよさが優れており、さらに、柔軟でありながら引っ張れば難くなるなどの特徴を示す。この材料は、ホース材料、医療材料などのしなやかさと強さが要求される用途や、半導体ウェハの搬送装置に使用される粘着剤のように金属との接触面に残留物が残らないことが求められる用途に好ましく使用されることができる。

#### 実施例 8 から 13

熱可塑性樹脂として、ポリブチレンテレフタレート樹脂（ジュラネックス 2002、ポリプラスチック株式会社製）、ウベナイロン 1013B（宇部興産株式会社製）、ウベスタ 3024U（宇部興産株式会社製）、および実施例ではブロック共重合体として、MMA-BA-MMA 型ブロック共重合体（M-1）、MMA-(EA/BA/MEA)-MMA 型ブロック共重合体（M-3）下の表にしたがって配合し、それ以外は実施例 1 と同様にして成型体を作成し、評価した。

表 3

		実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
樹脂	PBT ジュラネックス2002 (g)	7.5	7.5				
	PA6 ウベ1013B (g)			7.5	7.5		
	PA12 ウベスタ3024U (g)					7.5	7.5
ブロック	MMA-BA-MMA (g)	37.5		37.5		37.5	
	MMA-(BA/EA/MEA)-MMA (g)		37.5		37.5		37.5
安定剤	Irganox1010 (g)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	トバノールCASF (g)						
	PEP-36 (g)			0.23			
	AO80 (g)						
	TPS (g)						
物性	硬度A	39	64	40	61	43	64
	硬度D		23		21	17	23
	破断強度 (MPa)	6.3	7.1	5.1	7.2	7	5.6
	破断伸び 標線間 (%)	197	272	255	289	209	345
	150°C耐油性 膨潤度 (%)	-22.6	23.8	-97.9	21.7	88.4	23.2
	Cset 70°C 22時間 (%)	42.2	58.9	67.5	74.6	45.8	70.5

このように、ブロック共重合体を樹脂よりも多く配合することで、柔軟で引っ張り物性に優れた組成物が得られることがわかった。特に、ブロック共重合体としてM-3を使用した場合は、耐油性に優れることがわかる。

## 実施例 14 から 20

ブロック共重合体として、エポキシ基含有MMA-B A-MMA型ブロック共重合体(M-2)を使用し、下の表にしたがって配合し、それ以外は実施例1と同様にして成型体を作成し、評価した。

表 4

	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
樹脂	PBT ジュラネクス2002 (g) PA6 ウベ1013B (g) PA12 ウベスタ3024U (g)	7.5	7.5	7.5	21	21	28
ブロック	(MMA/GMA)-BA-(MMA/GMA) (g)	37.5	37.5	37.5	21	21	14
安定剤	Irganox1010 (g) トパノールCASF (g) PEP-36 (g) AO80 (g) TPS (g)	0.2	0.2	0.2	0.126 0.126	0.084 0.21	0.126 0.126 0.084 0.21
物性	硬度A	59	28	35			
	硬度D	13			24	26	35
	破断強度 (MPa)	4	3.5	2.4	3.2	2.9	1.6
	破断伸び 標準間 (%)	103	207	115	75	68	25
	150°C耐油性 膨潤度 (%)	107.9	53.2	58	55.8	26.5	22
	Cset 70°C 22時間 (%)	53.2	31.3	36.9	-	-	-

このように、エポキシ基含有MMA-B A-MMA型ブロック共重合体を使用することで、M-1を使用した場合よりも、柔軟な成型体を得られることがわかった。

## 実施例 21 から 22

結晶性熱可塑性樹脂として、ナイロン6 (ウベナイロン1013B、宇部興産株式会社製) と、ブロック共重合体として(MMA/MA)-BA-(MMA/MA)型ブロック共重合体(M-6)を下の表に示した割合で配合した混合物を、設定温度230°C、回転数100回/分で15分間プラストミルで混練し、塊状のサンプルを得た。得られたサンプルを、設定温度230°Cで熱プレス成形し、厚さ2mmの物性評価用の成形体を得た。

得られた成形体の物性を、それぞれ所定の形状に打ち抜き、あるいは切り出し、上記の方法にしたがって測定した。

圧縮永久ひずみについては下記の方法にしたがって測定した。

(圧縮永久歪み) 組成物の圧縮永久歪みは、J I S K 6 3 0 1 に従い、円柱型成形体を圧縮率 2 5 % の条件で 7 0 ℃ で 2 2 時間保持し、室温で 3 0 分放置したのち、成形体の厚みを測定し、歪みの残留度を計算した。すなわち、圧縮永久歪み 0 % は、歪みが全部回復したことに、圧縮永久歪み 1 0 0 % は、歪みが全く回復しないことに相当する。

### 実施例 2 3

実施例 2 1 において、ブロック共重合体として MMA - ( B A / H E A ) - M M A 型ブロック共重合体 ( M - 4 ) を使用したほかは、実施例 2 1 と同様にして成形体を作製し、評価した。

評価結果を、表 5 に示す。



表 5

	配合内容						加工温度		硬度		引っ張り物性		耐油性		圧縮永久ひずみ		高架式フロー		
	樹脂1	樹脂2	樹脂3	樹脂4	樹脂5	樹脂6	℃	JIS A		JIS D		破断強度 MPa	破断伸び %	150℃ 72hr 重量増%	形状	70℃ 22h %	100℃ 22h %	流れ出し ℃	流れ終わり ℃
								直後	直後										
実施例21	PA	7.5g		37.5g	Ti(OBu)4	100 μl	230					3.01	158.8	24.1	一部崩れ	88.6		84.4	113.8
実施例22	PA	6g		30g	M-6		230	29		2.42	142.8	2.01	142.8	12.1	一部崩れ	84.5			
実施例23	PA	7.5g		25g	M-4		230	45		1.92	113.8	1.92	113.8	41.4	ほぼ保持	55.1			

高架式フロー：60kg荷重

このように、柔軟な成型体を得られることがわかった。外観の観察からナイロン6の結晶がなくなり、DSCにおいてもナイロン6の融点が観察されなかったことから、ナイロン6とカルボン酸含有MMA-B A-MMA型ブロック共重合体とが反応していることがわかる。また、これらの組成物は、相容化剤としても好適に使用可能である。

(DSC: 示差走査熱量測定) DSC-50 ((株) 島津製作所製) を使用し、試料2mgを窒素気流下で20℃/分にて300℃まで昇温した。

#### 実施例24

数平均分子量 $M_n$ が122900、分子量分布 $M_w/M_n$ が1.46、組成がTBMA/MMA/BA=8.3/21.6/70.1(重量%)である、(MMA-co-TBMA)-b-BA-b-(MMA-co-TBMA)ブロック共重合体(M-5')100重量部を設定温度240℃、回転数100回/分で20分間プラストミルで混練し、酸無水物型ブロック共重合体(M-7')に変換した。

これにポリブチレンテレフタレート樹脂(ジュラネックス2002、ポリプラスチックス(株)製)を100重量部加え、設定温度240℃、回転数100回/分で20分間プラストミルで混練し、塊状のサンプルを得た。得られたサンプルを、設定温度240℃で熱プレス成形し、厚さ2mmの物性評価用の成型体を得た。

得られた成型体の物性を、それぞれ所定の形状に打ち抜き、上記の方法にしたがって測定した。

#### 実施例25

実施例24と同様の方法で、酸無水物型ブロック共重合体(M-7')に変換した後、ダイアミドE47-S1(ダイセルヒュルス製)を100重量部加え、設定温度190℃、回転数100回/分で20分間プラストミルで混練し、設定温度190℃で熱プレス成形したほかは、実施例24と同様にして成型体を作製し、評価した。

## 実施例 2 6

実施例 2 4 と同様の方法で、酸無水物型ブロック共重合体 (M-7') に変換した後、ウベスタ 3 0 1 2 U (宇部興産 (株) 製) を 1 0 0 重量部加えた他は実施例 2 4 と同様にして成形体を作製し、評価した。

評価結果を、表 6 に示す。

表 6

	配合内容				加工温度 ℃	硬度		引っ張り物性		耐油性		圧縮永久ひずみ		高圧式フロー	
	樹脂1	樹脂2	樹脂3	部		JIS A	JIS D	破断強度 MPa	破断伸び %	150℃ 72hr 重量増%	形状	70℃ 22h	100℃ 22h	流れ出し ℃	流れ終わり ℃
実施例24	M-7	100	PBT	100	240	74		6.1	52	43.8	一部溶解	—	—	134.8	189.7
実施例25	M-7	100	ダイアミド	100	240→190	61		3.2	71	72.5	膨潤	—	—	124.3	153.6
実施例26	M-7	100	ウベスタ3012U	100	240→190	79		2.7	14	29.3	やや膨潤	—	—	161.1	179

このように、柔軟で、所望の引っ張り物性を有する成型体が得られることがわかった。実施例 24、25 においては、アセトン不溶分測定より、樹脂と無水物ブロック体が反応していると思われる。また、これらの組成物は、相容化剤としても好適に使用可能である。

#### 実施例 27

ソフトセグメントに水酸基を含有した MMA-(BA-co-HEA)-MMA 型ブロック共重合体を 100 重量部、結晶性熱可塑性樹脂のポリブチレンテレフタレート樹脂（ジュラネックス 2002、ポリプラスチックス株式会社製）を 20 重量部として設定温度 240℃、回転数 100 回/分で 3 分間プラストミルで混練し、その後エステル交換触媒としてチタンテトラブトキシドモノマー 0.00107 重量部を加えて 7 分間混練した後、塊状のサンプルを得た。得られたサンプルを、設定温度 240℃で熱プレス成形し、厚さ 2 mm のシートと直径 30 mm 高さ 12 mm の直円柱の形状をした物性評価用の成型体を得た。その他は実施例 1 と同様にして評価した。

#### 比較例 6

実施例 27 において、水酸基を含有しないブロック共重合体を用いたほかは、実施例 27 と同様にして成型体を作製し、評価した。

評価結果を、表 7 に示す。

表 7

表 7

	配合内容						加工温度		硬度		引っ張り物性		耐油性		圧縮永久ひずみ		高架式フロー	
	樹脂1	部	樹脂2	部	樹脂3	部	℃	JIS A	JIS D	破断強度 MPa	破断伸び %	150℃ 72hr 重量増%	形状	70℃ 22h %	100℃ 22h %	流れ出し ℃	流れ終わり ℃	
								直後	直後									
実施例27	M-4	100	PBT	20	Ti(OBu) <sub>4</sub>	1.07E-03	240	63	-	4.8	78	27.1	保持	38.1	-	215.5	235.6	
	M-1	100	PBT	20	Ti(OBu) <sub>4</sub>	1.07E-03	240	52		7.2	173	81.8	膨潤	45.9		140	192.4	
比較例6																		

実施例 27 と比較例 6 から、本発明の組成物は、水酸基を含有しないアクリル系ブロック体に比較して、硬度を保ったままエラストマーらしい性質を示し、良好な、圧縮永久歪、耐熱性及び耐油性を示すことが分かる。

#### 実施例 28

ポリ塩化ビニル（カネビニール S 1007、鐘淵化学工業（株）製）100部、エポキシ基含有 MMA-B A-MMA 型ブロック共重合体（M-2）（加工性改良剤）1.5部と、オクチルスズメルカプト系安定剤（TVS # 8831、日東化成（株）製）2.0部および滑剤（カルコール 8668、花王（株）製）1.0部、DOP 3.0部の混合物を 190℃の 6 インチロールを用いて混練し、10 分後のロール表面からの剥離性を比較した。

評価は 3 点法を採用し、以下に示すような基準に基づき、3 を剥離特性最高、1 を最低とした。

3：ロール表面からシートが剥離可能である状態が持続する時間が 3 分以上である。

2：ロール表面からシートが剥離可能である状態が持続する時間が 2 分以上、3 分未満である。

1：ロール表面からシートが剥離可能である状態が持続する時間が 2 分未満である。

剥離性は 3 点であった。

#### 比較例 7

実施例 28 において、加工助剤を添加しなかったほかは、実施例 28 と同様にして評価したところ、1 点であった。

#### 比較例 8

加工助剤として、MMA-B A-MMA 型ブロック共重合体である（M-1）を使用した以外は、実施例 28 と同様にして評価したところ、2 点であった。

## 比較例 9

加工助剤として、PA-100（鍾淵化学工業（株）製）を使用した以外は、実施例 28 と同様にして評価したところ、2 点であった。

実施例 28 および比較例 7、8、9 から、エポキシ基含有 MMA-B A-MMA 型ブロック共重合体（M-2）は、塩化ビニル樹脂に対して、加工助剤としての効果を示し、その効果は、MMA-B A-MMA 型ブロック共重合体および市販の加工助剤よりも大きいことがわかる。

## 実施例 29

熱可塑性樹脂として、メタクリル樹脂パラペット G 1000（株式会社クラレ製）84 重量部に対し、耐衝撃性改良剤として、エポキシ基含有 MMA-B A-MMA 型ブロック共重合体である（M-2）を 16 重量部配合し、設定温度 230℃、回転数 100 回／分で 5 分間プラストミルで混練し、塊状のサンプルを得た。

得られたサンプルを、設定温度 230℃で熱プレス成形し、厚さ 2 mm の評価用の成形体を得た。

得られた成形体の物性を、それぞれ所定の形状に打ち抜き、あるいは切り出し、透明性と分散性を下記の方法にしたがって測定した。

（透明性）目視で判定し、メタクリル樹脂のみの成型体の透明性を 5 点、全く不透明を 0 点として評価した。

（分散性）透過型電子顕微鏡により、ブロック共重合体の分散粒系を測定した。

透明性は 4 点、分散径は 100 nm 以下と良好であった。

## 比較例 10

MMA-B A-MMA 型ブロック共重合体である（M-1）を使用した以外は、実施例 29 と同様にして成形体を作製し、評価したところ、透明性は 3 点、分散径は 200 nm 程度と、実施例 29 よりも劣るものであった。



実施例 29 および比較例 10 から、メタクリル樹脂において、エポキシ基含有 MMA-B A-MMA 型ブロック共重合体は、MMA-B A-MMA 型ブロック共重合体に比べて、分散性が向上することで透明に近くなるという効果を示すことがわかる。したがって、改質剤として使用した場合には、メタクリル樹脂の透明性をできるだけ損なうことなく、耐衝撃性を付与できる。

#### 実施例 30

熱可塑性樹脂として、ポリカーボネート樹脂レキサン 141 R-111 (日本ジーイープラスチック (株) 製) 100 重量部、安定剤として、トパノール C A ((株) リプレ製) 0.3 重量部、アデカスタブ PEP-36 (旭電化工業 (株) 製) 0.3 重量部に対し、耐衝撃性改良剤として、エポキシ基含有 MMA-B A-MMA 型ブロック共重合体である (M-2) を 10 重量部配合し、ベント付二軸押出機 (32 mm、 $L/D=25.5$ ) を用い、設定温度 240℃ で押出混練し、ペレット化した。得られたペレットは、80℃ で 15 時間乾燥した。成形流動性の指標であるスパイラルフローを、以下の方法で測定したところ、7.05 mm であった。また、得られた成型体を目視で観察したところ、内部剥離、ヤケなどの成型に関する異常は認められなかった。

(スパイラルフロー)

シリンダー温度 280℃、金型温度 40℃ に設定し、射出圧力 1500 kgf/cm<sup>2</sup>、射出圧力 50 mm/min で、10 mm X 3 mm 厚さの角形スパイラルを射出成形し、その長さ (mm) で成形流動性を評価した。

#### 比較例 11

耐衝撃性改良剤を添加しなかったほかは、実施例 30 と同様にして成型体を作製したところ、スパイラルフローは 443 mm であった。また、成型に関する異常は認められなかった。

#### 比較例 12

耐衝撃性改良剤として、アクリロニトリルースチレン共重合樹脂（鐘淵化学工業（株）製、F85000H、アクリロニトリル／スチレン＝29／71（重量比））を使用したほかは、実施例30と同様にして成形体を作製したところ、スパイラルフローは575mmであった。また、成型に関する異常は認められなかった。

### 比較例13

耐衝撃性改良剤として、MMA－BA－MMA型ブロック共重合体である（M－1）を使用したほかは、実施例3－30と同様にして成形体を作製したところ、スパイラルフローは855mmであった。しかし、成型体に激しい内部剥離と、樹脂のヤケが認められた。

実施例30および比較例11、12、13から、エポキシ基含有MMA－BA－MMA型ブロック共重合体は、ポリカーボネート樹脂において、成形性を損なわずに加工性の改良効果を示し、その効果は、MMA－BA－MMA型ブロック共重合体やアクリロニトリルースチレン共重合樹脂よりも大きいことがわかる。

### 実施例31

熱可塑性樹脂として、ポリブチレンテレフタレート樹脂ジュラネックス2002（ポリプラスチック（株）製）90重量部に対し、耐衝撃性改良剤として、Mn100800、Mw／Mn1.46、組成BA／MMA／GMA＝73／26／1（wt%）であるエポキシ基含有MMA－BA－MMA型ブロック共重合体である（M－2'）を10重量部配合し、ベント付二軸押出機（32mm、L／D＝25.5）を用い、設定温度240℃で押出混練し、ペレット化した。得られたペレットは、80℃で15時間乾燥後、設定温度240℃、金型50℃で射出成形し、物性評価用の成形体（1／4インチ厚み）を得た。

得られた成形体のアイゾット衝撃強度を23℃で測定したところ、12kg・cm／cmであった。また、成形流動性の指標である熔融粘度を、以下の方法で測定したところ、2800ポイズであった。

## (溶融粘度)

J I S K - 7 1 9 9 に記載の方法に準拠して、キャピラリーレオメーターを用い、 $1216\text{ s}^{-1}$  の剪断速度で測定した。

## 比較例 1 4

耐衝撃性改良剤として、EXL 2330 (コアシェル型高分子改質剤、ロームアンドハース社製) を使用したほかは、実施例 3 1 と同様にして成形体を作製し、 $23^{\circ}\text{C}$  におけるアイゾット衝撃強度を評価したところ、 $8\text{ kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$  であった。また、溶融粘度は、2500 ポイズであった。

## 比較例 1 5

耐衝撃性改良剤として、MMA-B A-MMA 型ブロック共重合体である (M-1) を使用したほかは、実施例 3 1 と同様にして成形体を作製し、 $23^{\circ}\text{C}$  におけるアイゾット衝撃強度を評価したところ、 $9\text{ kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$  であった。また、溶融粘度は、1500 ポイズであった。

実施例 3 1 および比較例 1 4、1 5 から、エポキシ基含有 MMA-B A-MMA 型ブロック共重合体は、コアシェル型高分子改質剤よりも、ポリブチレンテレフタレート樹脂の耐衝撃性改良効果および成形流動性改良効果が優れていることがわかる。また、エポキシ基の含有量でポリブチレンテレフタレート樹脂の溶融粘度を制御できることから、耐衝撃性改良効果と成形流動性のバランスを制御できることがわかる。

## (2) 実施例 (2-1) ~ (2-3)、比較例 2-1

## 実施例 2-1

熱可塑性樹脂として、リサイクル PET 樹脂 (回収されたポリエチレンテレフタレート製飲料ボトルを分別、粉碎、洗浄、乾燥した、フレーク状の樹脂) 75 重量部に対し、エポキシ基含有 MMA-B A-MMA 型ブロック共重合体 (M-2) 25 重量部を配合し、設定温度  $280^{\circ}\text{C}$ 、回転数 50 回/分で 10 分間ブラ

ストミルで混練し、塊状のサンプルを得た。

得られたサンプルを粉砕機で粉砕し、280℃における溶融粘度を測定したところ、1900ポアズであった。

(溶融粘度)

JIS K-7199に記載の方法に準拠して、キャピラリーレオメーターを用い、61 s<sup>-1</sup>の剪断速度で測定した。

#### 実施例 2-2

実施例 2-1 において、ブロック共重合体として酸無水物基含有ブロック共重合体 (M-7) を使用したほかは、実施例 2-1 と同様にして評価を行った。

280℃における溶融粘度は2300ポアズであった。

#### 実施例 2-3

実施例 2-1 において、ブロック共重合体としてカルボキシル基含有ブロック共重合体 (M-6) を使用したほかは、実施例 2-1 と同様にして評価を行った。

280℃における溶融粘度は500ポアズであった。

#### 比較例 2-1

実施例 2-1 において、ブロック共重合体を使用しなかったほかは、実施例 2-1 と同様にして評価を行った。280℃における溶融粘度は6ポアズであった。

実施例 2-1、2-2、2-3 および比較例 2-1 の結果から、エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基を含有するブロック体は、リサイクルPETの増粘効果があることがわかる。その中でも、エポキシ基、酸無水物基を含有するブロック体の効果がさらに優れていることがわかる。

#### 産業上の利用可能性

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂が本来有する、たとえば、耐候性、熱安定性などを維持しながら、優れた物性バランス、たとえば、耐衝撃性、

成形流動性、加工性を示す成形品を提供することができる。

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、物性バランスに優れた、エラストマーとして使用可能な成型品を提供することができる。より具体的には、熱可塑性樹脂が本来有する、たとえば、耐熱性、耐油性などを良好に残しつつ、優れた物性バランス、たとえば、硬度、エラストマー性、加工性を示す成形品を提供することができる。

したがって、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、たとえば包装材料、建築、土木材料、自動車用材料、家電製品用材料、その他雑貨品用材料などの分野で有用なシート、フィルム、板、異形などの押出成形品、カレンダー成形品、ボトルなどのブロー成形品、自動車や家電製品に用いられる各種射出成形品などの製造に好適に使用することができ、その工業的価値は非常に大きい。

## 請 求 の 範 囲

1. 熱可塑性樹脂 (a) および、メタアクリル系重合体ブロック (A) およびアクリル系重合体ブロック (B) を含有するブロック共重合体 (b) からなる熱可塑性樹脂組成物。
2. 熱可塑性樹脂 (a) が結晶性熱可塑性樹脂である請求の範囲第1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。
3. 熱可塑性樹脂 (a) が、結晶性ポリエステル樹脂又は結晶性ポリアミド樹脂である請求の範囲第2項に記載の熱可塑性樹脂組成物。
4. ブロック共重合体 (b) が、メタアクリル系重合体ブロック (A) およびアクリル系重合体ブロック (B) の少なくとも一方の重合体ブロックに反応性官能基 (C) を含有する請求の範囲第1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。
5. 熱可塑性樹脂 (a) が、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、アクリロニトリルスチレン共重合樹脂、メチルメタクリレートスチレン共重合樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂およびポリアミド樹脂からなる群より選ばれた熱可塑性樹脂である請求の範囲第4項に記載の熱可塑性樹脂組成物。
6. 反応性官能基 (C) が、エポキシ基、加水分解性シリル基、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、酸無水物基、アルケニル基、活性塩素基およびオキサゾリン基からなる群より選ばれた少なくとも1種の官能基である請求の範囲第4項に記載の熱可塑性樹脂組成物。
7. 熱可塑性樹脂 (a) 99.5～10重量%および (b) ブロック共重合体 0.5～90重量%からなる請求の範囲第1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。
8. 熱可塑性樹脂 (a) 90～10重量%および (b) ブロック共重合体 10～90重量%からなる請求の範囲第2項に記載の熱可塑性樹脂組成物。
9. ブロック共重合体 (b) が制御ラジカル重合により製造されたものである請求の範囲第1項～第8項のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04667

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L101/00, C08L53/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L1/00-101/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-258557 A (NOF Corp.), 09 October, 1995 (09.10.95), Claims; Par. Nos. [0007] to [0013]; examples (Family: none)	1-9
X	JP 3-139510 A (Rohm and Haas Co.), 13 June, 1991 (13.06.91), Claims; examples (Family: none)	1, 2, 4, 6-9
X	EP 206644 A (Nippon Oils & Fats Co., Ltd.), 30 December, 1986 (30.12.86), Claims; examples & JP 61-287914 A Claims; examples & US 4665131 A	1-5, 7-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
26 July, 2002 (26.07.02)

Date of mailing of the international search report  
06 August, 2002 (06.08.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04667

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-349782 A (Kuraray Co., Ltd.), 21 December, 1999 (21.12.99), Claims; examples (Family: none)	1-3, 7-9
X	JP 2000-169665 A (Kaneka Corp.), 20 June, 2000 (20.06.00), Claims (Family: none)	1, 2, 7-9
E, X	JP 2002-201244 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 19 July, 2002 (19.07.02), Claims; Par. Nos. [0038] to [0040]; examples (Family: none)	1-9
P, A	JP 2002-60449 A (Kaneka Corp.), 26 February, 2002 (26.02.02), Claims; examples (Family: none)	1-9



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>1</sup> C08L101/00, C08L53/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>1</sup> C08L1/00-101/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 7-258557 A (日本油脂株式会社) 1995. 10. 09, 特許請求の範囲、第【0007】-【0013】段落、実施例 (ファミリーなし)	1-9
X	JP 3-139510 A (ローム・アンド・ハース・カンパニー) 1991. 06. 13, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 6-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 07. 02

国際調査報告の発送日

06.08.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JJP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

4 J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 206644 A (NIPPON OILS & FATS CO LTD) 1986. 12. 30, 特許請求の範囲、実施例 & JP 61-287914 A, 特許請求の範囲、実施例 & US 4665131 A	1-5, 7-9
X	JP 11-349782 A (株式会社クラレ) 1999. 1 2. 21, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 7-9
X	JP 2000-169665 A (鐘淵化学工業株式会社) 20 00. 06. 20, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 2, 7-9
EX	JP 2002-201244 A (株式会社日本触媒) 200 2. 07. 19, 特許請求の範囲、第【0038】 - 【0040】段落、実施例 (ファミリーなし)	1-9
PA	JP 2002-60449 A (鐘淵化学工業株式会社) 200 2. 02. 26, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-9